

**Untersuchungen zu Valenztautomerie
und Diels-Alder-Reaktionen
des Cycloheptatriens**

Werner Hentschel

1973



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41556029_0036

Untersuchungen zu Valenztautomerie und Diels-Alder-Reaktionen
des Cycloheptatriens

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der
Fakultät Chemie/Pharmazie
der
Ludwigs-Maximilians-Universität
München

vorgelegt
von
Werner Hentschel
aus
Breslau

1973



1. Berichterstatter: Prof. Dr. R. Huisgen

2. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Binsch

Tag der mündlichen Prüfung: 27. Juli 1973

Meiner lieben Mutter
und dem Andenken meines Vaters

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung von

Herrn Professor Dr. Rolf Huisgen

im Institut für Organische Chemie der Universität München in der Zeit vom Juni 1962 bis April 1972 durchgeführt. Meinem hochverehrten Lehrer danke ich für erwiesene Unterstützung und Förderung.

Für die Aufnahme der Spektren und die Ausführung der Analysen gilt mein Dank den Damen und Herren des Physikalischen und Mikroanalytischen Labors.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
I. <u>Einleitung und Problemstellung</u>	1
A. Valenztautomerie	1
B. Das System Cycloheptatrien/Norcaradien	1
C. Mechanistische Alternativen für den Ablauf der Cycloadditionen des Cycloheptatriens	5
1. Homo-DIELS-ALDER-Reaktion	5
2. DIELS-ALDER-Reaktion des Norcaradiens	6
II. <u>Konstitution und Konfiguration einiger DIELS-ALDER-Addukte</u>	6
A. Cycloheptatrien	6
1. Maleinsäureanhydrid	6
2. Tetracyanäthylen	10
3. Azodicarbonsäure-methylimid	12
4. Azodicarbonsäure-phenylimid	14
B. Cycloheptatrien-carbonsäure-(7)-ester	16
1. Maleinsäureanhydrid	17
2. Tetracyanäthylen	18
3. Azodicarbonsäure-imide	19
C. Cycloheptatrien-carbonsäure-(1)	19
1. Maleinsäureanhydrid	21
2. Andere Dienophile	22
D. Cycloheptatrien-carbonsäure-(2)	24
1. Maleinsäureanhydrid	24
2. Andere Dienophile	25
E. Cycloheptatrien-carbonsäure-(3)	26
F. 3.7.7-Trimethyl-2-phenyl-cycloheptatrien	28
1. Azodicarbonsäure-imide	28
2. Maleinsäureanhydrid	29
3. Tetracyanäthylen	30
G. Vergleich der Kernresonanzspektren einiger Addukte	31

III.	<u>Kinetische Untersuchungen der DIELS-ALDER-Reaktionen des Cycloheptatriens und seiner Derivate</u>	34
A.	Energieprofil und Kinetik des komplexen Systems	34
1.	Energieprofil	34
2.	Kinetik des komplexen Systems	36
a.	Kinetik der zusammengesetzten Reaktion	36
b.	Die Frage der Natur des Zwischenstoffes	38
B.	Dilatometrische Messungen	39
1.	Methodisches	39
2.	Resultate	39
a.	Cycloheptatrien	39
b.	Cycloheptatrien-carbonsäureester	41
c.	Mischung von 1- und 3-Phenyl-cycloheptatrien	42
d.	3.7.7-Trimethyl-2-phenyl-cycloheptatrien	43
C.	Photometrische Messungen mit Azodicarbonsäure-imiden	44
1.	Methodisches	44
2.	Resultate	45
D.	Diskussion	46
1.	Vergleich Cycloheptatrien/Cyclohexadien	47
2.	Gleichgewichtskonzentration des Norcaradiens	48
3.	Aktivierungsschwelle der Norcaradien-Bildung	49
4.	Ursache der hohen Mobilität der Valenztautomerie des Cycloheptatriens	50
5.	Geschwindigkeitsvergleich einiger Cycloheptatrien-Derivate	51
a.	3.7.7-Trimethyl-2-phenyl-cycloheptatrien	51
b.	Cycloheptatrien-carbonsäureester	52
IV.	<u>Versuche zum kinetischen Zwischenstufen-Nachweis bei tiefen Temperaturen</u>	52
A.	Dilatometrie bei tiefer Temperatur	53
B.	Abstoppverfahren	53
1.	Grundlagen	53
2.	Amine als Abstoppmittel	54
3.	Hydroxylamine	55

	Seite
4. Hydrazine	55
5. Sonstige Verbindungen	56
V. <u>Anissäuremethylester und Diazoalkane</u>	56

EXPERIMENTELLER TEIL

I. <u>Allgemeines</u>	59
A. Physikalische Meßgeräte	59
B. Lösungsmittel	59
C. Darstellung der Cycloheptatrien-Verbindungen	60
1. Cycloheptatrien	60
2. Cycloheptatrien-carbonsäuren und ihre Ester	60
a. Cycloheptatrien-carbonsäure-(7)-ester	60
b. Cycloheptatrien-carbonsäure-(3)	61
c. Cycloheptatrien-carbonsäure-(2)	62
d. Cycloheptatrien-carbonsäure-(1)	63
3. 3.7.7-Trimethyl-2-phenyl-cycloheptatrien	63
D. Darstellung der Dienophile	64
E. Sonstige Verbindungen	68
F. Abstoppmittel	69
1. Amine	69
2. Hydroxylamine	69
3. Hydrazine	70
4. Verschiedene Abstoppmittel	70
II. <u>DIELS-ALDER-Addukte</u>	71
A. Addukte mit Butadien-(1,3)	71
1. Azodicarbonsäure-methylimid	71
2. Azodicarbonsäure-phenylimid	72
B. Addukte mit Cyclohexadien-(1,3)	73
1. Maleinsäureanhydrid	73
2. Tetracyanäthylen	73
3. Azodicarbonsäure-methylimid	75
4. Azodicarbonsäure-phenylimid	76

	Seite
C. Addukte mit Cycloheptatrien	78
1. Maleinsäureanhydrid	78
2. Tetracyanäthylen	78
3. Azodicarbonsäure-methylimid	79
4. Azodicarbonsäure-phenylimid	81
D. Addukte mit Cycloheptatrien-carbonsäure-(1) und ihrem Methylester	83
1. Maleinsäureanhydrid	83
2. Tetracyanäthylen	84
3. Azodicarbonsäure-methylimid	85
4. Azodicarbonsäure-phenylimid	86
E. Addukte mit Cycloheptatrien-carbonsäure-(2) und ihren Estern	87
1. Maleinsäureanhydrid	87
2. Tetracyanäthylen	87
3. Azodicarbonsäure-methylimid	88
4. Azodicarbonsäure-phenylimid	89
F. Addukte mit Cycloheptatrien-carbonsäure-(3) und ihrem Methylester	90
1. Maleinsäureanhydrid	90
2. Tetracyanäthylen	91
3. Azodicarbonsäure-methylimid	92
4. Azodicarbonsäure-phenylimid	93
G. Addukte mit Cycloheptatrien-carbonsäure-(7)-estern	94
1. Maleinsäureanhydrid	94
2. Tetracyanäthylen	94
3. Azodicarbonsäure-methylimid	96
4. Azodicarbonsäure-phenylimid	97
H. Addukte mit 3,7,7-Trimethyl-2-phenyl-cycloheptatrien	99
1. Maleinsäureanhydrid	99
2. Tetracyanäthylen	100
3. Azodicarbonsäure-methylimid	101
4. Azodicarbonsäure-phenylimid	102

	Seite
III. <u>Lichtelektrische Geschwindigkeitsmessung einiger DIELS-ALDER-Additionen des Cycloheptatriens und seiner Derivate</u>	103
A. Methode	103
B. Auswertung und Beispiele	106
C. Meßergebnisse	112
1. Cycloheptatrien	112
2. Cycloheptatrien-carbonsäureester	112
3. 3.7.7-Trimethyl-2-phenyl-cycloheptatrien	115
IV. <u>Kinetische Messungen mit Dilatometrie</u>	116
A. Allgemeines	116
1. Dilatometer	116
2. Thermostat	116
3. Durchführung einer Messung	118
4. Auswertung	119
B. Ergebnisse	122
1. Cycloheptatrien-carbonsäure-(7)-äthylester	122
2. Cycloheptatrien-carbonsäure-(2)-äthylester	122
3. Cycloheptatrien-carbonsäure-(3)-äthylester	123
4. Mischung von 1- und 3-Phenyl-cycloheptatrien	125
5. 3.7.7-Trimethyl-2-phenyl-cycloheptatrien	126
C. Dilatometrie bei Raumtemperatur	129
1. Aufbau des Thermostaten	129
2. Kinetische Versuche mit Cycloheptatrien-carbonsäureestern . . .	130
D. Versuche zur Dilatometrie bei tiefen Temperaturen	131
1. Bau eines Glas-Kryostaten	131
2. Bau eines Messing-Kryostaten	134
3. Dilatometer mit Schliffverbindung	136
4. Dilatometer ohne Schliffverbindung	138
5. Zur Temperaturkonstanz	140
V. <u>Abstoppverfahren</u>	141
A. Titration von Cycloheptatrien mit Azodicarbonsäure-phenylimid . . .	141

	Seite
B. Abstoppen mit Aminen	143
1. n-Butylamin	143
2. Pyrrolidin	143
3. Piperidin	143
4. Triäthylamin	144
C. Abstoppen mit Hydroxylaminen	144
D. Abstoppen mit Hydrazinen	145
1. Hydrazin	145
2. Alkylhydrazin	147
3. 1,2-Dimethylhydrazin	148
4. Phenylhydrazin	149
E. Abstoppen mit verschiedenen Verbindungen	150
VI. <u>Anissäuremethylester und Diazoalkane</u>	151
A. Umsetzung in Gegenwart von Kupferhalogeniden	151
B. Photochemische Umsetzung	152
<u>Zusammenfassung</u>	153
<u>Literaturverzeichnis</u>	155

I. Einleitung und Problemstellung

A. Valenztautomerie

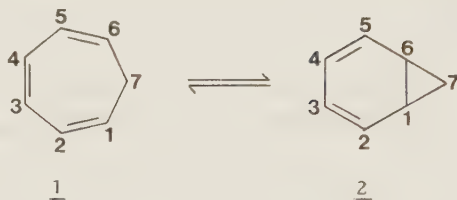
Unter den mannigfaltigen Umlagerungsreaktionen fallen besonders jene auf, die sich unter Erhalt des Molekülgerüsts ohne Wanderung von Atomen oder Atomgruppen vollziehen. Man faßt diese Umlagerungen unter dem Begriff "Valenzisomerisierungen" zusammen. Mechanistisch sind sie zum Großteil einstufige Mehrzentrenprozesse, bei denen weder ionische noch radikalische Zwischenstufen durchlaufen werden. In den cyclischen Übergangszuständen werden gleichzeitig die alten Bindungen gelöst und die neuen gebildet. Für diese Mehrzentrenprozesse gelten die Auswahlregeln von WOODWARD und HOFFMANN (1).

Ist der Energieunterschied zwischen beiden Valenzisomeren nicht sehr groß und die Aktivierungsschwelle der Isomerisierung nicht unüberwindlich, so stellt sich ein Gleichgewicht ein. Man spricht dann von Valenztautomerie (2). Deren Aktivierungsenergie ist von System zu System verschieden. Während sich beim Paar Cyclooctatrien-(1.3.5)/Bicyclo[4.2.0]octadien-(2.4), einem der ersten valenztautomeren Systeme, die untersucht wurden (3), das Gleichgewicht bei $80-100^0$ einstellt, sprechen alle Anzeichen dafür, daß sich das System Cycloheptatrien-(1.3.5)/Bicyclo[4.1.0]heptadien-(2.4) schon bei Raumtemperatur und darunter im Gleichgewicht befindet. Weitere Beispiele sind bei den Carbocyclen die Paare Cyclooctatetraen/Bicyclo[4.2.0]octatrien-(2.4.7) (4), 1.2-Diphenyl-benzocyclobuten/Diphenyl-o-chinodimethan (5), Bicyclo[5.1.0]octadien-(2.5) (6) und Tricyclo[3.3.2.0^{4.6}]decatrien-(2.7.9) (Bullvalen) (7). Bei letzteren beiden sind die Gleichgewichtspartner identisch. Dafür wurde der Begriff "fluktuierende Struktur" geprägt. Von den Systemen mit Heteroatomen wurden besonders Oxepin/Benzoloxid (8), Azepin/Benzolimin (9) und 3.4-Diaza-norcaradien/3.4-Diaza-cycloheptatrien (10) bearbeitet.

B. Das System Cycloheptatrien/Norcaradien

WILLSTÄTTER (11) synthetisierte, vom Suberon (Cycloheptanon) ausgehend, das Cycloheptatrien (1) und erkannte dessen Identität mit dem Tropiliden, das LADENBURG (12) aus Atropin gewann. Andererseits ergab die Photolyse von Diazomethan in Benzol ebenfalls Cycloheptatrien, obwohl man das Bicyclo[4.1.0]heptadien-(2.4)

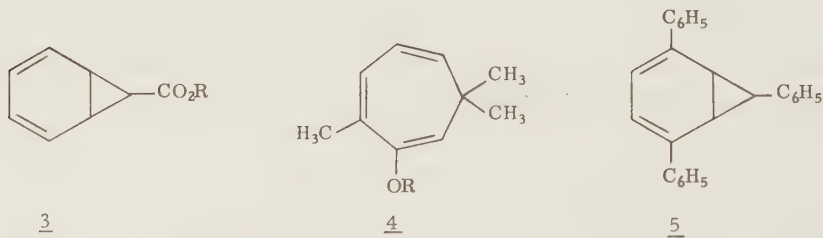
(Norcaradien) 2 erwartet hatte (13).



Die chemischen Eigenschaften des Cycloheptatriens erlauben keine Entscheidung über seine Struktur. Die Hydrierung ergibt Cycloheptan (14), während bei der DIELS-ALDER-Reaktion (15, 16, 17) Addukte gebildet werden, die sich von der Norcaradien-Form 2 ableiten. Wie wir später sehen werden, ergeben selbst sehr reaktive Dienophile in hoher Ausbeute solche Addukte.

Spektroskopische Methoden zeigten, daß die Cycloheptatrien-Struktur 1 zutreffend ist. Es ließ sich weder durch Infrarot- (18) noch durch Kernresonanzspektroskopie (19) der Bicyclus 2 nachweisen.

BUCHNER (20) glaubte noch, daß einer der Ester, die bei der Thermolyse von Diazoessigester in Benzol entstehen, der "Pseudophenylessigester", die bicyclische Struktur 3 besitze. Die Überprüfung mittels Kernresonanzspektroskopie durch DOE-RING (21) zeigte, daß alle vier "BUCHNER-Ester" stellungsisomere Cycloheptatrien-carbonsäureester sind. Auch Eucarvon-enoläther und -ester (4) sind keine Norcaradiene (22).

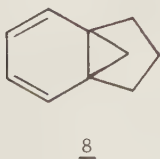
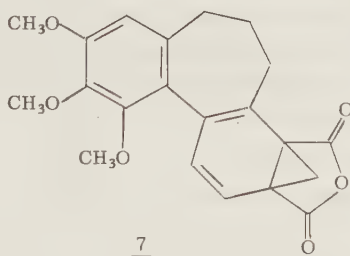
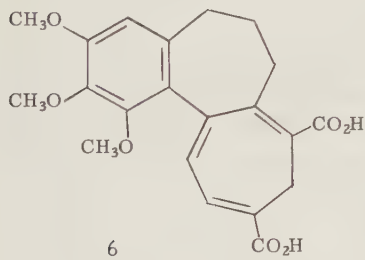


In neueren Arbeiten kam man dem Strukturproblem näher. CIGANEK (23) fand, daß das Produkt aus Dicyan-diazomethan und Benzol ausschließlich in der Norcaradien-Form vorliegt und daß 7-Cyan-7-trifluormethyl-cycloheptatrien im Gleichgewicht

mit seinem Bicyclus steht. MUKAI (24) synthetisierte 2.5.7-Triphenyl-norcaradien (5) und studierte seine thermischen und photochemischen Reaktionen. In einer Stabilisierung der WALSH-Orbitale des Cyclopropan-Ringes durch elektronenanziehende Substituenten fanden HOFFMANN (25) und GÜNTHER (26) kürzlich eine mögliche Ursache für die auffallende Stabilität dieser Norcaradiene.

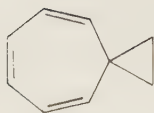
Man darf schließen, daß das Cycloheptatrien und seine Derivate mit ihren bicyclischen Isomeren im Gleichgewicht stehen. Die disrotatorische electrocyclische Reaktion $1 \rightleftharpoons 2$ entspricht dem Typ Hexatrien $\rightleftharpoons$ Cyclohexadien und ist orbitalsymmetriee erlaubt (1).

Beim Grundkörper und vielen Derivaten ist so wenig vom Bicyclus im Gleichgewicht vorhanden, daß er sich mit direkten Methoden nicht nachweisen läßt. Neben elektronischen Substituenten-Effekten können auch sterische Faktoren das Gleichgewicht stark beeinflussen. ESCHENMOSER überführte bei seiner Colchicin-Synthese (27) die Dicarbonsäure 6 in ihr Anhydrid 7, in welchem ein "Klammereffekt" die Norcaradien-Struktur fixiert. Er wies auch bei der Cycloheptatrien-dicarbonsäure-(1.6) selbst nach (28), daß ihr Anhydrid bicyclische Struktur besitzt. Eine entsprechende Fixierung des bicyclischen Tautomeren gelang VOGEL (29) mit der Synthese von 8. Verbindungen mit einer

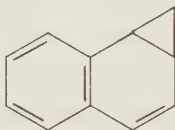


Sechsringbrücke sind aber schon Cycloheptatriene (30). Spreizt man den Bindungswinkel C(1)-C(7)-C(6), wie es bei den Spiro[2.6]nonatrienen-(4.6.8) (9) der Fall ist (31), so wird das Gleichgewicht extrem auf die Seite des Siebenringes verschoben; sogar mit reaktiven Dienophilen wie Dicyanacetylen entstehen nur Addukte der Trienform.

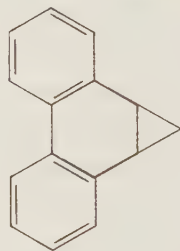
Neben sterischen Faktoren kann auch Aromatizität das Norcaradien-Tautomere stabilisieren. So ergibt die Zersetzung von Diazoessigester in Naphthalin ein Benzonorcaradien-Derivat (32). Analog erhält man bei der Addition von Methylen an Naphthalin den Grundkörper, das Benzonorcaradien (10), das bei höherer Temperatur mit einem bicyclischen o-Chinodimethan im Gleichgewicht steht (33). Mit Phenanthren erhält man 11 neben anderen Produkten (34).



9



10



11

Bei den folgenden Norcaradienen 12 und 13 (35) erlaubt die starre Geometrie eine stabilisierende Wechselwirkung der π -Elektronen des spiroförmig ankondensierten ungesättigten Systems mit den "Bananen"-Bindungen des Cyclopropan-Teils des Norcaradiens, wie HOFFMANN unlängst (25) darlegte.



12



13

Der starke strukturelle Einfluß auf das valenztautomere Gleichgewicht läßt vermuten, daß der Energieunterschied der beiden Isomeren nicht sehr groß sein kann; er

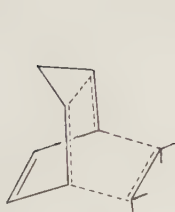
wurde auf 11 kcal/Mol für Norcaradien und Cycloheptatrien selbst geschätzt (36). Auch die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung ist sehr groß; DIELS-ALDER-Additionen an Cycloheptatriene verlaufen mit reaktiven Dienophilen selbst bei Raumtemperatur und darunter teilweise sehr rasch. Dies verspricht eine Möglichkeit, das Problem durch kinetische Messungen dieser Additionen anzugehen.

C. Mechanistische Alternativen für den Ablauf der Cycloadditionen des Cycloheptatriens

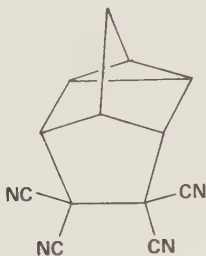
Die erwähnten Cycloadditionen führen, von wenigen Ausnahmen abgesehen (37), zu Addukten, die sich formal von der Norcaradien-Form ableiten. Denkbar sind zwei Möglichkeiten des Reaktionsablaufs.

1. Homo-DIELS-ALDER-Reaktion

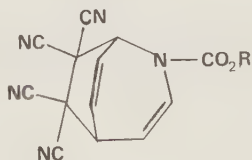
Das Dienophil bildet zunächst mit dem Cycloheptatrien einen Charge-transfer-Komplex. Aus diesem entsteht der Übergangszustand einer HOMO-DIELS-ALDER-Addition 14 (38), die zum formalen Norcaradien-Addukt führt. Beispiele für HOMO-DIELS-ALDER-Additionen sind die Umsetzungen von Tetracyanäthylen mit Norbornadien (15) (39) sowie die von Barrelen (Bicyclo[2.2.2]octatrien-(2.5.7)) mit Alkinen (40). Gegen das Vorliegen einer HOMO-DIELS-ALDER-Addition bei Cycloheptatrienen spricht aber, daß sich Tetracyanäthylen derart an Azepin-1-carbonester addiert, daß unter Beteiligung zweier benachbarter Doppelbindungen 16 entsteht (41).



14



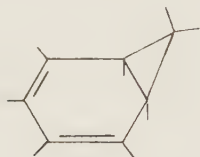
15



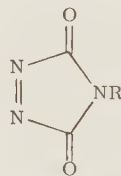
16

2. DIELS-ALDER-Reaktion des Norcaradiens

Wahrscheinlicher vollzieht sich die DIELS-ALDER-Addition, die ein planares bzw. quasi-planares Diensystem erfordert, in zwei Stufen. Das Dienophil reagiert ausschließlich mit dem Bicyclus 2, der wegen der schnellen Gleichgewichtseinstellung sofort aus 1 nachgeliefert wird. Das Norcaradien besitzt das nahezu ebene Cyclohexadien-(1.3)-System 2a und dieses reagiert, ebenso wie Cyclohexadien-(1.3) selbst (42), rasch zum Addukt weiter. Die Halbsesselform des Cyclohexadiens erfährt durch die Angliederung des Cyclopropan-Rings in 2a eine zusätzliche Einebnung. Eine kinetische Untersuchung der DIELS-ALDER-Addition an Cycloheptatriene sollte zwischen beiden Alternativen eine Entscheidung und weitergehende Aussagen über das valenztautomere Gleichgewicht ermöglichen.



2a



17a: R = CH₃
b: R = C₆H₅

II. Konstitution und Konfiguration einiger DIELS-ALDER-Addukte

Die kinetische Methode der Dilatometrie setzt voraus, daß die Reaktion eindeutig, d.h. in möglichst quantitativer Ausbeute, verläuft. Daher war es notwendig, die kinetisch verfolgten DIELS-ALDER-Additionen zunächst präparativ zu erarbeiten. Zu Vergleichszwecken wurden andere, zum Teil schon bekannte DIELS-ALDER-Addukte dargestellt. Vor allem den Addukten mit den Azodicarbonsäure-imiden 17, den aktivsten unter den bekannten Dienophilen (17), kam Bedeutung zu.

A. Cycloheptatrien

1. Maleinsäureanhydrid

ALDER (15) untersuchte das Cycloaddukt aus Maleinsäureanhydrid und Cycloheptatrien; er schloß aus chemischen Umsetzungen, daß es sich um die endo-Konfiguration 18 des Norcaradien-Addukts handelt. Das Infrarotspektrum (Abb. 1a) zeigt die für Cyclopro-

pane charakteristischen Frequenzen als Dublett bei 3080 und 3010 (18) und als Bande mittlerer Intensität bei 1030/cm. Eine klare Unterscheidung zwischen ihnen und der wegen der gespannten Doppelbindung erhöhten Wellenzahl der olefinischen C-H-Schwingung (43) ist nicht möglich. Das gilt auch für die anderen Addukte.

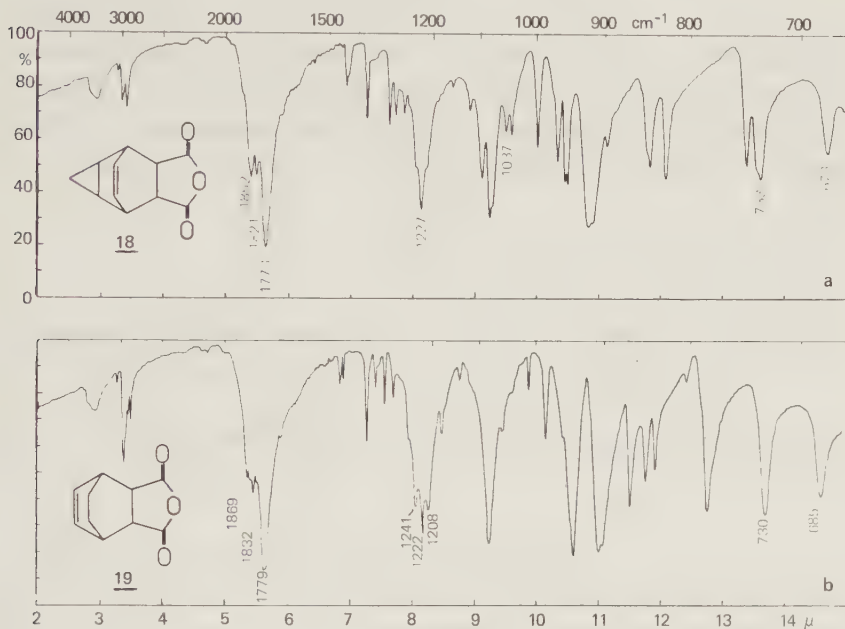
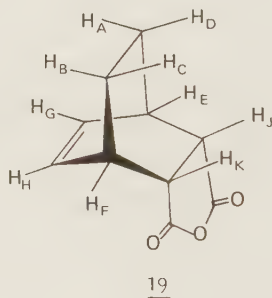
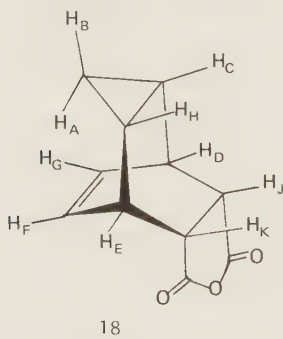


Abb. 1 IR-Spektrum (KBr-Preßling) der Addukte des Maleinsäureanhydrids an Cycloheptatrien (18, Spektrum a) sowie an Cyclohexadien-(1,3) (19, Spektrum b)

Das Grundgerüst des Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nonans wird durch die Kernresonanzspektroskopie dieser Addukte bestätigt. Das Cyclopropan-Proton H_A des Addukts mit Maleinsäureanhydrid (Abb. 2) erscheint nämlich bei höherem Feld (τ 9.75) als H_B (τ 9.63), da sich ersteres im Bereich der diamagnetischen Abschirmung durch die Doppelbindung (44) befindet. Beide Protonen bilden ein AB-System mit $J_{AB} = 6.8$ Hz, das in Triplets mit den Kopplungskonstanten $J_{AC} = 4.0$ und $J_{BC} = 6.8$ Hz aufgespalten ist. Es ist bekannt (45), daß beim Cyclopropan die cis-Protonen stärker gekoppelt sind als die trans-Protonen. Da nun der AB-Teil bei höherem Feld in zwei Triplets mit der Kopplungskonstante $J = 4.0$ aufgespalten ist und der bei tieferem mit $J = 6.8$ Hz,

ergibt sich die oben angeführte Zuordnung. Die beiden restlichen Protonen des Cyclopropan-Ringes ergeben von τ 8.68 bis 9.04 ein Multiplett, das bei etwas höherem Feld erscheint als das der analogen Protonen des Addukts 19 aus Cyclohexadien-(1.3) und Maleinsäureanhydrid, die von τ 8.12 bis 8.83 ein AA'BB'-System bilden, das durch die Brückenkopf-Protonen H_E und H_F , die sich als Multiplett von τ 6.63 bis 6.93 finden, weiter aufgespalten ist. Die Brückenkopf-Protonen H_D und H_E des Addukts 18 sind als Multiplett bei etwas tieferem Feld von τ 6.36 bis 6.82 zu sehen. Die beiden olefinischen Protonen von 18, H_F und H_G , erfahren im Vergleich zu den entsprechenden Protonen des Cyclohexadien-Addukts 19, die bei τ 3.66 erscheinen, eine diamagnetische Abschir-



mung durch den Cyclopropan-Ring (46) und liegen daher bei höherem Feld (τ 4.09). Die Vinyl-H bilden mit den Brückenkopf-Protonen ein AA'XX'-System, wobei letztere nicht miteinander koppeln ($J_{DE} = J_{XX'} = 0$) und deswegen der A-Teil (und auch der X-Teil) statt der sonstigen 12 Linien nur 6 aufweist. Das gilt für alle Addukte mit dem Bicyclo[2.2.2]octen-Gerüst, denn die Homoallyl-Kopplung in diesem (47) und ähnlichen Systemen (48) beträgt 0 Hz. Die Auswertung geschieht dann in der bekannten Weise (49) und ergibt für die Kopplung der olefinischen Protonen untereinander $J_{FG} = 8.5$, für die direkte Kopplung mit den Brückenkopf-Protonen $J_{DG} = 6.4$ und für die Allyl-Kopplung $J_{DF} = 1.7$ Hz. Beim Cyclohexadien-Addukt 19 betragen die entsprechenden Kopplungen $J_{HG} = 8.5$, $J_{EG} = 6.5$ und $J_{EH} = 1.4$ Hz.

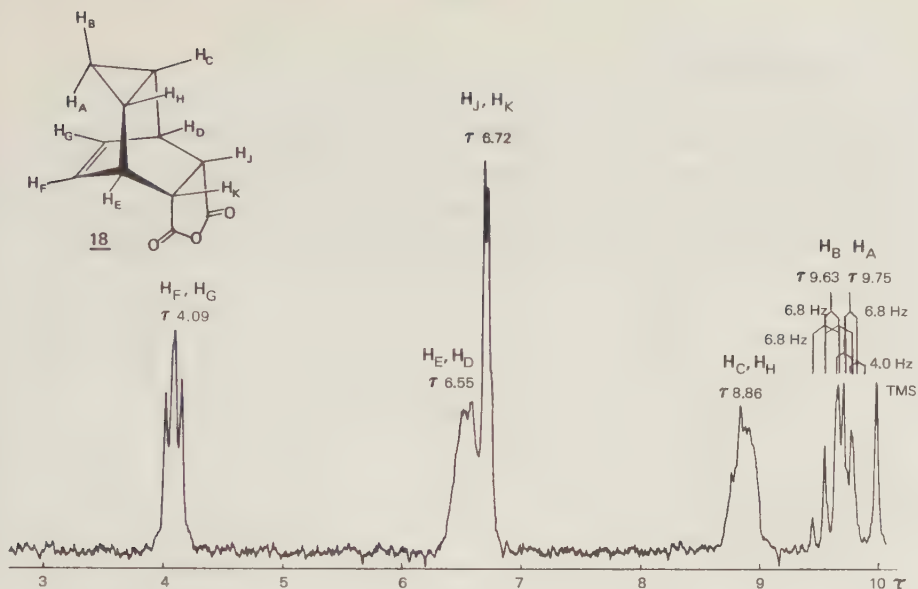


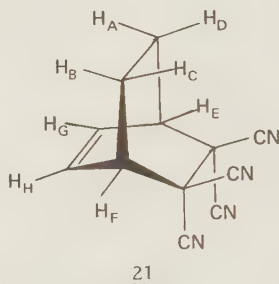
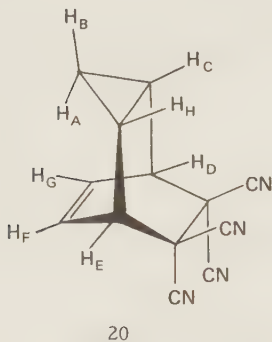
Abb. 2 ¹H-Kernresonanzspektrum des Addukts 18 von Maleinsäureanhydrid an Cycloheptatrien in Deuteriochloroform

Es bleiben noch die Protonen des Dicarbonsäureanhydrid-Teils, die zusammen mit den Brückenkopf-Protonen ein AA'BB'-System bilden, das näherungsweise als ein AA'XX'-System betrachtet werden kann. Leider kann man im Spektrum die beiden Seitenbanden, die für die rechnerische Auswertung notwendig sind, wegen ihrer geringen Intensität nicht sehen. Nimmt man, was aus den Spektren anderer Maleinsäureanhydrid-Addukte ersichtlich ist, für die Kopplung J_{JK} den Wert 8.0 Hz an, so erhält man für die Kopplung mit den Brückenkopf-Protonen den Wert $J_{DJ} = 3.5$, während die Long-range-Kopplung mit $J_{DK} = 0.3$ Hz praktisch vernachlässigbar ist.

Das Infrarotspektrum zeigt neben den schon erwähnten Absorptionen für den Cyclopropan-Ring die C-H-Waggingsschwingung der *cis*-disubstituierten Doppelbindung bei 730 und 680/cm, ebenso wie das Cyclohexadien-Addukt (Abb. 1b). Bei beiden ist die Absorption im Gebiet von 1600/cm nicht zu erkennen. Beide zeigen die Dicarbonsäureanhydrid-Gruppierung mit Banden zwischen 1820 und 1870, zwischen 1750 und 1800, bei 1240, zwischen 1220 und 1230 und bei 1210/cm.

2. Tetracyanäthylen

Bei den Addukten 20 und 21 des Tetracyanäthylens ist die Nitril-Absorption bei 2240/cm relativ gering. Die Doppelbindung sieht man bei 1620/cm als breite Bande. In starren bicyclischen Systemen liegt sie nämlich bei niedrigeren Frequenzen (43) als in offenkettigen cis-disubstituierten Olefinen, wo sie bei 1660/cm zu finden ist (50).



Das Kernresonanzspektrum des Cycloheptatrien-Addukts 20 (Abb. 3), das teilweise schon beschrieben wurde (16), besitzt naturgemäß den gleichen Habitus wie das des Maleinsäureanhydrid-Addukts. Die olefinischen Protonen H_F und H_G bei τ 3.64 bilden zusammen mit den Brückenkopf-Protonen H_D und H_E bei τ 5.73 ein $AA'XX'$ -System, dessen Berechnung folgende Kopplungskonstanten ergibt: $J_{FG} = 8.5$; $J_{DG} = 7.3$ und $J_{DF} = 1.5$ Hz. Die beiden Cyclopropan-Protonen H_A (τ 9.66) und H_B (τ 9.26) bilden wieder ein AB-System mit $J_{AB} = 6.0$ Hz, das durch die Protonen H_C und H_H mit folgenden Kopplungskonstanten in Triplets aufgespalten ist: $J_{AC} = 3.6$ und $J_{BC} = 7.0$ Hz. Die Cyclopropan-Protonen H_C und H_H findet man als Multiplett von τ 8.28 bis 8.52.

Während man beim Cycloheptatrien-Maleinsäureanhydrid-Addukt die Multiplets der Brückenkopf-Protonen wegen der zusätzlichen Kopplung mit den beiden Protonen des Dicarbonsäureanhydrid-Teils auch durch Doppelresonanz-Experimente nicht hätte vereinfachen können, gelingt dies hier (Abb. 3). Strahlt man in die Frequenz der olefinischen Protonen H_F und H_G ein, so löst sich das Multiplett der Brückenkopf-Protonen H_D und H_E in das typische 6-Linien-Spektrum des X-Teils eines neuen $AA'XX'$ -Systems auf, dessen A-Teil die Cyclopropan-Protonen H_C und H_H sind. Nun ist die Berechnung

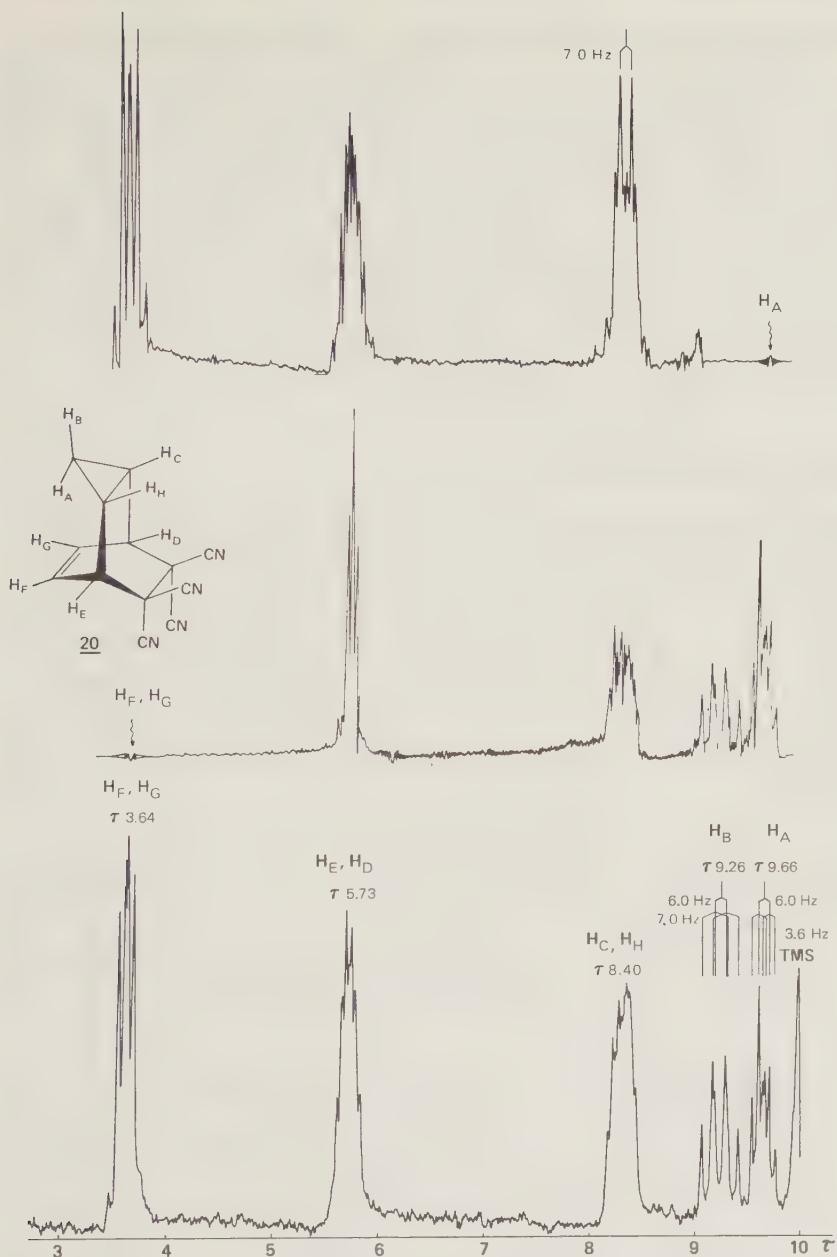


Abb. 3 ^1H -Kernresonanzspektrum des Addukts **20** von Tetracyanäthylen an Cycloheptatrien in Hexadeutero-aceton

der fehlenden Kopplungskonstanten möglich. Die beiden Cyclopropan-Protonen koppeln miteinander mit $J_{CH} = 7.3$ Hz, mit den Brückenkopf-Protonen H_D und H_E mit $J_{CD} = 3.5$ und mit der Long-range-Kopplung von $J_{DH} = 1.4$ Hz. Eine Bestätigung für die Richtigkeit dieser Zuordnung bietet die Tatsache, daß sich beim Einstrahlen der Frequenz des Cyclopropan-Protons H_A nun das Multipllett der Cyclopropan-Protonen H_C und H_H stark vereinfacht. Man erhält den A-Teil des gleichen AA'XX'-Systems; das 6-Linien-Spektrum ist jetzt doppelt, da aufgespalten durch die Kopplung ($J_{BC} = 7.0$ Hz) mit dem Cyclopropan-Proton H_B . Auch dieses AA'XX'-System zeigt nur 6 Linien, da keine Fernkopplung zwischen den beiden Brückenkopf-Protonen erfolgt und daher $J_{DE} = 0$ Hz beträgt.

3. Azodicarbonsäure-methylimid

Das Kernresonanzspektrum des Addukts 24 von Azodicarbonsäure-methylimid (17a) an Cycloheptatrien stimmt im Habitus mit dem eben besprochenen überein, nur daß die Brückenkopf-Protonen H_D und H_E wegen der Substitution durch die Heteroatome des Urazol-Ringes bei wesentlich tieferem Feld, nämlich von τ 4.72 bis 5.00 als Multipllett erscheinen. Diese bewirkt auch eine Änderung in den Kopplungskonstanten. Während die olefinische Kopplung $J_{FG} = 8.3$ Hz ungefähr gleich geblieben ist, vermindert sich die zum Brückenkopf-Proton auf $J_{DG} = 5.0$ und die Allylkopplung verstärkt sich auf $J_{DF} = 2.4$ Hz.

Dieselben Effekte gelten auch für das Addukt von Azodicarbonsäure-methylimid an Cyclohexadien-(1,3), wie im experimentellen Teil näher ausgeführt. Leider können für das Addukt von Azodicarbonsäure-methylimid an Butadien-(1,3) keinerlei Kopplungskonstanten berechnet werden, da die Multipletts für die olefinischen und die Protonen der Methylengruppen zu scharf und selbst bei Dehnung nicht auflösbar sind.

Die im IR-Spektrum mit nur schwacher Intensität erkennbare C-C-Doppelbindung ist im Raman-Spektrum deutlich bei 1610/cm zu sehen. Alle drei Addukte (Abb. 4) zeigen in ihren Infrarotspektren die anscheinend für das Urazolgerüst charakteristischen Banden bei 1770, 1720, 1700 und 1020/cm. Diese finden sich auch im Spektrum des 1,2-Dimethyl-4-phenyl-urazols. Die für den N-Methyl-urazol-Teil charakteristischen Banden bei 1460-1480 und 1180-1210/cm sind auch bei allen dreien zu finden.

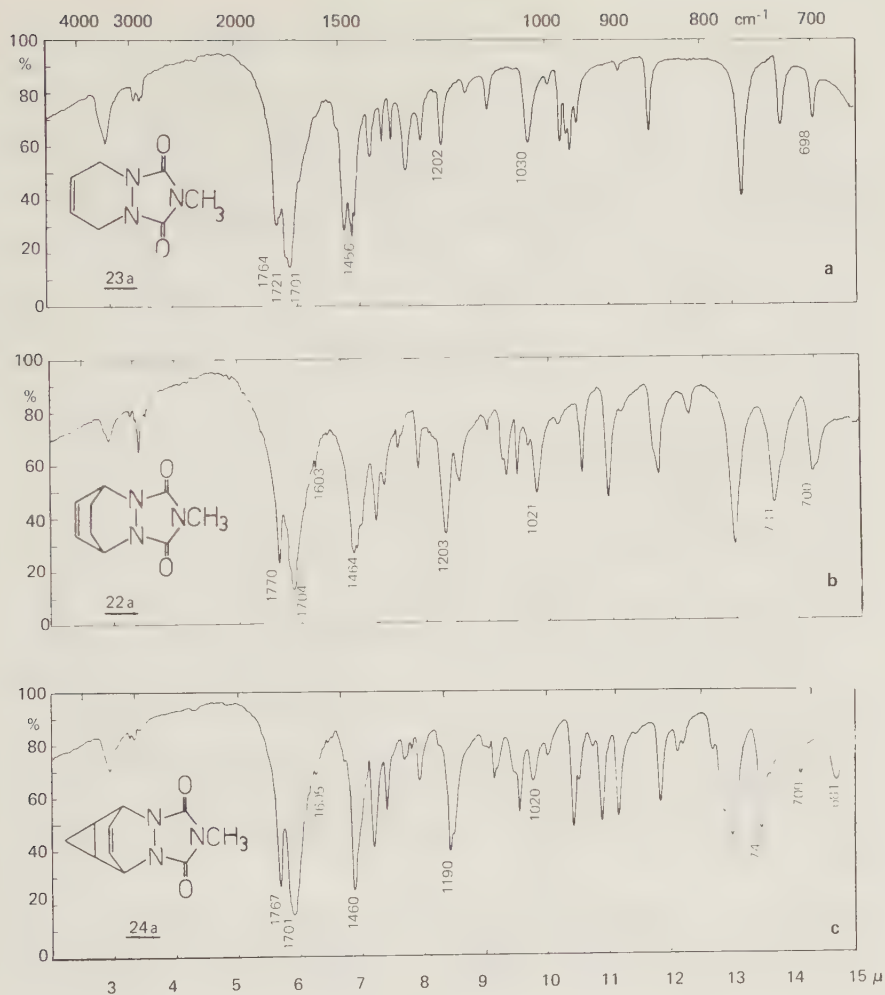
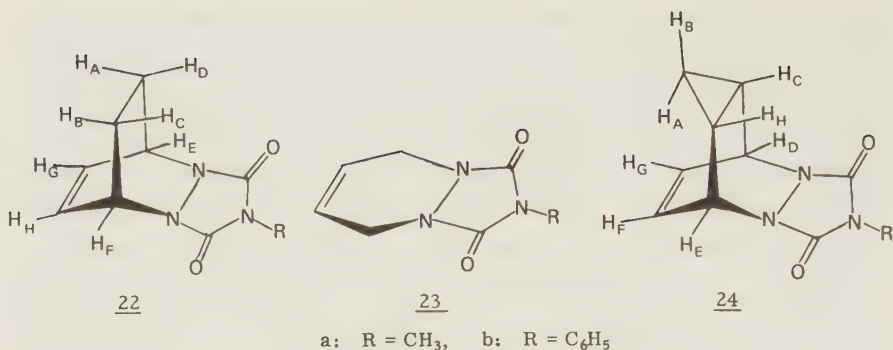


Abb. 4 IR-Spektren (KBr-Preßling) der Addukte von Azodicarbonsäure-methylimid an Butadien-(1,3) (23a, Spektrum a), an Cyclohexadien-(1,3) (22a, Spektrum b) und an Cycloheptatrien (24a, Spektrum c)



4. Azodicarbonsäure-phenylimid

Auch die von COOKSON, GILANI und STEVENS (17) beschriebenen Addukte des Azodicarbonsäure-phenylimids (17b) zeigen die oben erwähnten, als Urazol-Banden angesprochenen Absorptionen. Die Phenyl-Absorptionen bei 1590-1600 und 1480-1500, sowie die CH-Waggingschwingungen des Phenyls treten hinzu. Die Valenzschwingung der Doppelbindung, bei den Azodicarbonsäure-methylimid-Addukten als schwache Bande bei 1600-1610/cm, wird hier durch die Phenyl-Absorption überdeckt. Die Banden im Bereich von 1230-1250/cm kann man, ebenso wie die des N-Methyl-urazol-Teils der im vorigen Abschnitt besprochenen Addukte, den C-N-C-Valenzschwingungen zuordnen, in Analogie zu den C-O-C-Schwingungen der Maleinsäureanhydrid-Addukte (1210 bis 1240/cm).

Das Kernresonanzspektrum des Addukts 24b an Cycloheptatrien (Abb. 5) unterscheidet sich praktisch von dem des Addukts 24a mit Azodicarbonsäure-methylimid nur dadurch, daß statt des Singulets für die N-Methyl-Gruppe bei τ 7.01, die auch bei den Addukten an Butadien-(1.3) und Cyclohexadien-(1.3) fast dieselbe chemische Verschiebung aufweist, jetzt bei τ 2.56 das Pseudosingulett der Phenyl-Gruppe auftaucht, ebenso wie bei den entsprechenden Addukten 22b und 23b. Die Long-range-Kopplung J_{EC} der Brückenkopf-Protonen H_D und H_E zu den Cyclopropan-Protonen H_C und H_H wurde auch hier durch Entkopplungsexperimente ermittelt. Strahlt man, wie beim Tetracyanäthylen-Addukt 20, die Frequenz der olefinischen Protonen H_F und H_G ein, so vereinfacht sich das Multipllett der Brückenkopf-Protonen zu einem 6-Linien-Spektrum des X-Teils

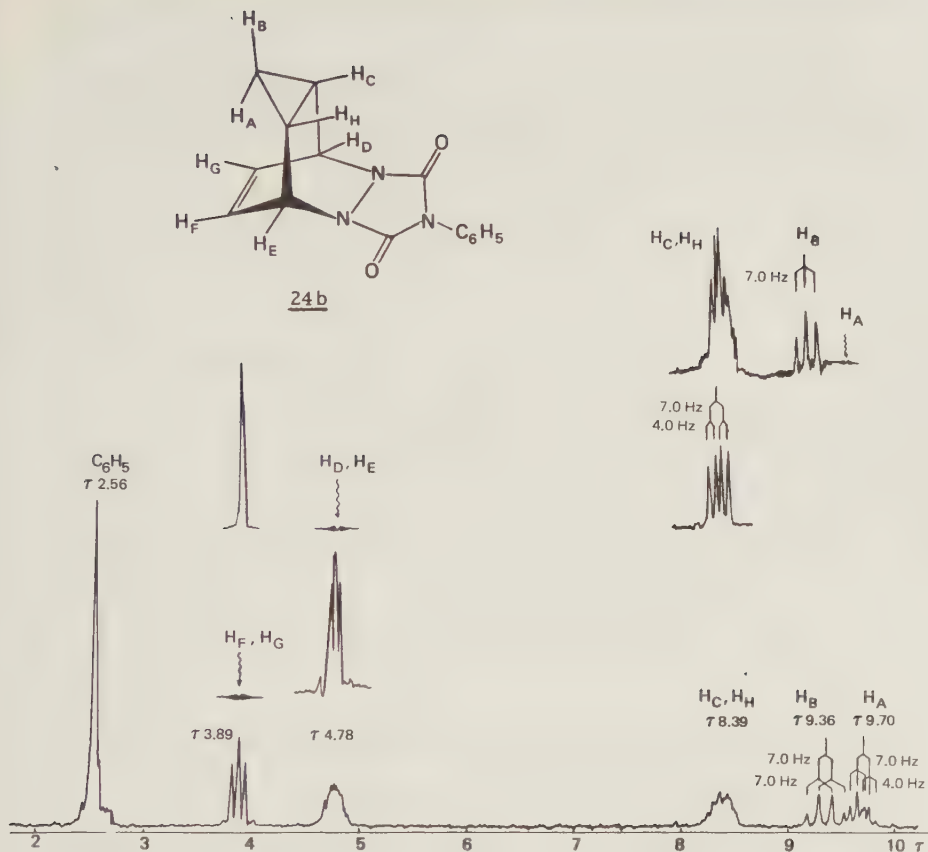


Abb. 5 1H -Kernresonanzspektrum des Addukts **24b** von Azodicarbonsäure-phenylimid an Cycloheptatrien in Deutero-chloroform

eines $AA'XX'$ -Systems, dessen Auswertung $J_{CD} = 3.8$ und $J_{EC} = 1.2$ Hz ergibt. Die Kopplung der beiden Cyclopropan-Protonen H_C und H_H beträgt $J_{CH} = 7.8$ Hz und ist damit größer als die entsprechende Kopplung im Tetracyanäthylen-Addukt. Gleich bleibt die Kopplung dieser Protonen zu den entsprechenden Brückenkopf-Protonen, aber die Long-range-Kopplung verkleinerte sich. Die Einstrahlung bei der Frequenz des Cyclopropan-Protons H_B vereinfacht das Multiplett von H_C und H_H , das wegen der Kopplung mit H_A aber immer noch ein aufgespaltenes 6-Linien-Spektrum des A-Teils des eben besprochenen $AA'XX'$ -Systems ist. Ebenso verhält es sich bei der Einstrahlung der

Frequenz von H_A . Zusätzlich entsteht jetzt für H_B ein Triplett mit der Kopplung $J_{AC} = 4.0 \text{ Hz}$.

Im Massenspektrometer erfolgt neben dem üblichen Urazol-Abbau (aufeinanderfolgende Abspaltung von Phenylisocyanat und Kohlenoxid (52)) hauptsächlich der Retro-DIELS-ALDER-Zerfall in die Ausgangskomponenten (Abb. 6).

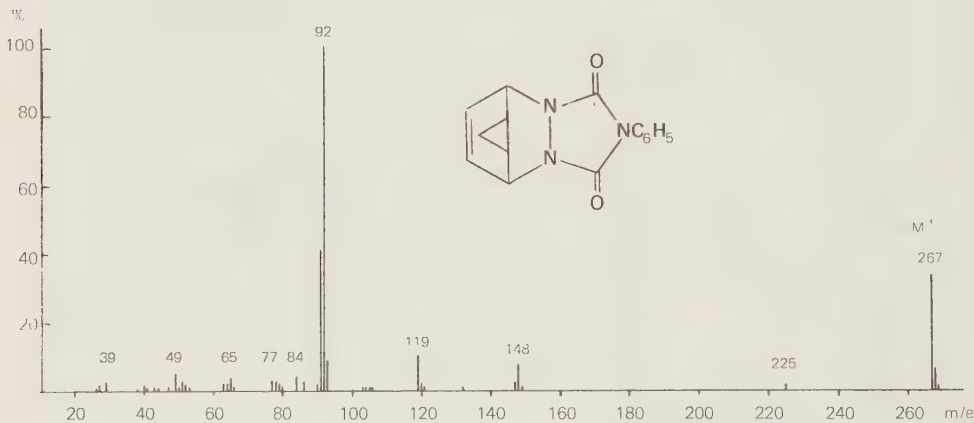


Abb. 6 Massenspektrum des Addukts 24b von Azodicarbonsäure-phenylimid an Cycloheptatrien (Direkteinlaß, 70 eV, 100°)

Das Ultravioletspektrum (Essigester) zeigt ein Maximum bei 245 nm, welches dem Phenylkern des Urazol-Restes zuzuschreiben ist.

B. Cycloheptatrien-carbonsäure-(7)-ester

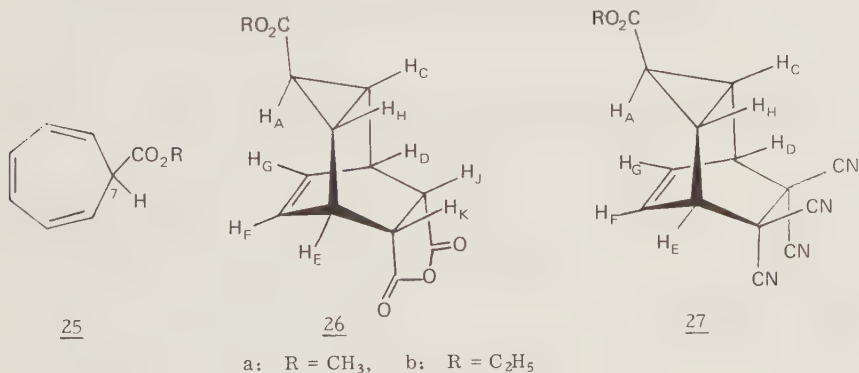
Alle Kernresonanzspektren der Addukte der Cycloheptatrien-carbonsäure-(7)-ester sind genauso aufgebaut wie die entsprechenden der Addukte des Cycloheptatriens. Das Proton H_B der Methylengruppe des Cyclopropan-Ringes, dessen Signal bei tieferem Feld lag, ist nun durch die Carbonsäureester-Gruppe ersetzt. Das noch verbliebene Proton H_A erscheint in der Nachbarschaft der Carbonsäureester-Gruppe bei tieferem Feld. Die Kopplung zu den beiden Cyclopropan-Protonen H_C und H_H beträgt $J_{AC} = 3.0 \text{ Hz}$, liegt also in der Größenordnung der Cyclopropan-trans-Kopplung und bestätigt

die Zuordnung. Die Signale der Protonen H_C und H_H wie auch die der Brückenkopf-Protonen H_D und H_E zeigen wieder Multipllett-Struktur, wozu auch die schon besprochene Long-range-Kopplung, die durch die Starrheit der tricyclischen Struktur ermöglicht wird, beiträgt. Sie wurde durch Entkopplungsexperimente an einem Beispiel nachgewiesen.

Im Infrarotspektrum weisen die Addukte der Cycloheptatrien-carbonsäure-(7)-methylester die Carbonyl-Schwingung der Estergruppe im Bereich von 1725-1735 und die der Äthylester von 1710-1720/cm auf.

1. Maleinsäureanhydrid

Das von ALDER (53) dargestellte Addukt 26a des Maleinsäureanhydrids an den Cycloheptatrien-carbonsäure-(7)-methylester (25a) (Abb. 7) zeigt die olefinischen Protonen H_F und H_G bei τ 3.99 als 6-Linien-Spektrum des A-Teils eines AA'XX'-Systems mit den Kopplungskonstanten $J_{FG} = 7.8$; $J_{DG} = 6.3$ und $J_{DF} = 1.8$ Hz. Die Methylgruppe des Esters erscheint bei τ 6.36 als Singulett. Die Brückenkopf-Protonen



H_D und H_E finden sich von τ 6.30 bis 6.54 als Multipllett und dicht daneben, bei τ 6.64, die beiden Protonen H_J und H_K des Dicarbonsäureanhydrid-Teils wieder als A-Teil eines neuen AA'BB'-Systems, wovon die äußersten Linien wegen ihrer geringen Intensität nicht zu sehen sind. Die Auswertung, näherungsweise nach AA'XX' vorgenommen, gelingt daher nur unter der schon erwähnten Annahme, daß die Kopplung $J_{JK} = 8.0$ Hz

beträgt. Dann erhält man für die Kopplung mit den Brückenkopf-Protonen $J_{DJ} = 3.1$ und für die Long-range-Kopplung einen allerdings unsicheren Wert von $J_{DK} = 0.5$ Hz. Die beiden Cyclopropan-Protonen H_C und H_H bilden von τ 8.09 bis 8.31 ein Multiplett, während das dritte Cyclopropan-Proton H_A bei τ 8.59 ein Triplett mit $J_{AC} = 3.0$ Hz bildet.

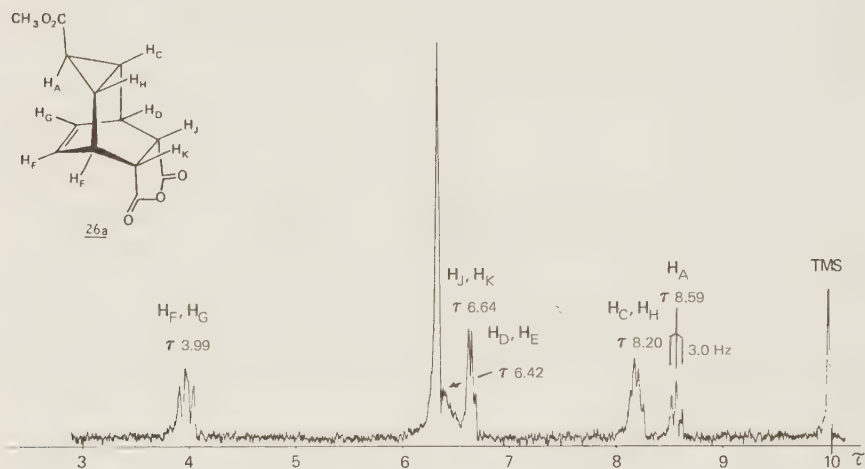


Abb. 7 ^1H -Kernresonanzspektrum des Addukts 26a von Maleinsäureanhydrid an Cycloheptatrien-carbonsäure-(7)-methylester (25a) in Deuteriochloroform

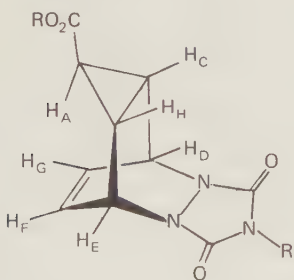
Das Addukt des Äthylesters unterscheidet sich nur durch die etwas größere Kopplungskonstante der beiden olefinischen Protonen ($J_{FG} = 8.2$ Hz) und durch den Ersatz des Signals der Methylgruppe durch die der Äthylgruppe (Quadruplett mit 7.0 Hz bei τ 5.88 und Triplett bei τ 8.78).

2. Tetracyanäthylen

Bei den Tetracyanäthylen-Addukten 27 ergibt sich das gleiche Bild; alle Signale, außer dem für das Cyclopropan-Proton H_A , sind etwas nach tieferem Feld verschoben. In den Infrarotspektren erkennt man die Nitrilgruppen an ihrer Bande mittlerer Intensität bei 2250/cm.

3. Azodicarbonsäure-imide

Auch die Spektren der Addukte mit den beiden Azodicarbonsäure-imiden schließen sich im Aufbau eng an die schon beschriebenen an. Im Kernresonanzspektrum des Addukts 28d aus 17b und dem Äthylester befindet sich für die olefinischen Protonen H_F und H_G bei τ 3.77 wieder das 6-Linien-Spektrum des A-Teils des AA'XX'-Systems. Der die Protonen H_D und H_E umfassende X-Teil tritt als Multiplett von τ 4.57 bis 4.86 auf, weil H_D und H_E mit H_C und H_H (von τ 7.64 bis 7.85) ein weiteres AA'XX'-System bilden. Sowohl den A- als auch den X-Teil des letzteren kann man durch Einstrahlen in die Frequenz der olefinischen Protonen bzw. in die des Cyclopropan-Protons H_A so vereinfacht bekommen, daß man die Kopplungskonstanten $J_{CH} = 8.5$; $J_{CD} = 3.5$ und die Long-range-Kopplung $J_{DH} = 1.7$ Hz errechnen kann.



		R	R'
<u>28</u>	a	CH ₃	CH ₃
	b	C ₂ H ₅	CH ₃
	c	CH ₃	C ₆ H ₅
	d	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅

C. Cycloheptatrien-carbonsäure-(1)

Befindet sich in der 1-Stellung des Cycloheptatriens ein Substituent, so erscheint er im Bicyclo[4.1.0]heptadien-(2.4) in der 1-Stellung und somit in den DIELS-ALDER-Addukten am Cyclopropan-Ring an Stelle des Protons H_H . Dies wird durch die Kernresonanzspektren der Addukte bestätigt. Die Carboxyl- bzw. Estergruppe hat den Verlust der Symmetrieebene, die die bislang besprochenen Addukte besaßen, zur Folge.

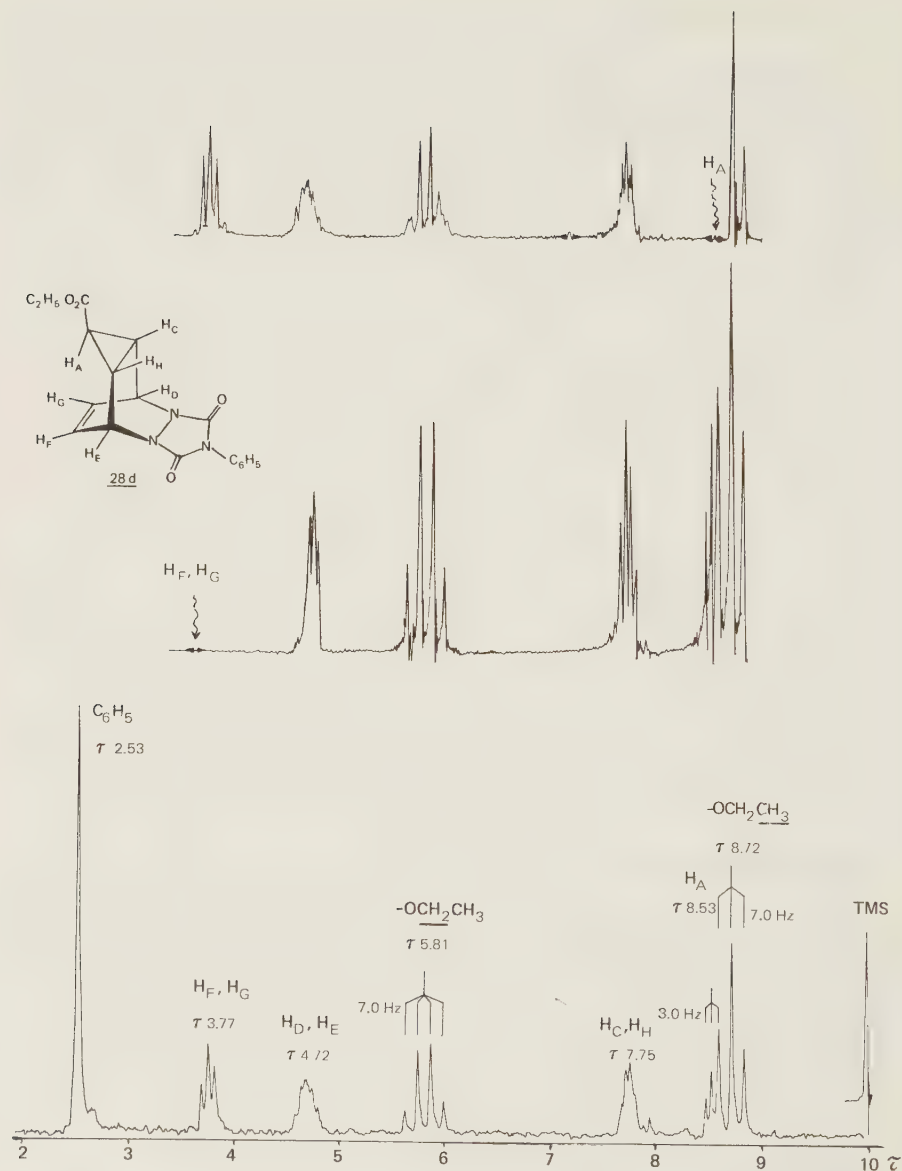
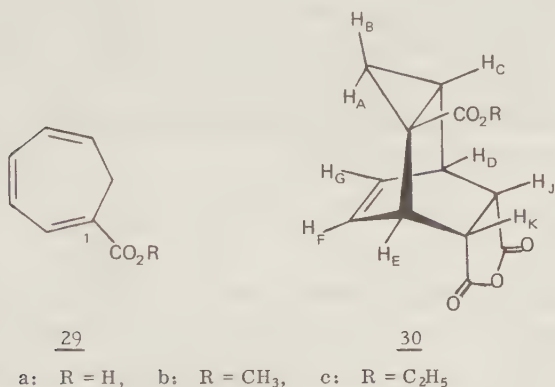


Abb. 8 ^1H -Kernresonanzspektrum des Addukts **28d** aus Azodicarbonsäurephenylimid und Cycloheptatrien-carbonsäure-(7)-äthylester in Deuteriochloroform

1. Maleinsäureanhydrid

Die olefinischen Protonen H_F und H_G des Addukts 30a (53) von Maleinsäureanhydrid an Cycloheptatrien-carbonsäure-(1) haben verschiedene chemische Verschiebungen und erscheinen im Kernresonanzspektrum bei τ 3.87 bzw. 4.07 als ein durch die direkten ($J_{DG} \approx J_{EF} = 6.0$ Hz) und die allylischen ($J_{DF} \approx J_{EG} = 2.0$ Hz) Kopplungen zweimal aufgespaltenes AB-Spektrum.



Die beiden Brückenkopf-Protonen H_D und H_E bilden von τ 6.44 bis 6.72 ein schlecht aufgespaltenes Multiplett, das das AB-System der beiden Protonen H_J und H_K des Dicarbonsäureanhydrid-Teils (von τ 6.24 bis 6.64) so überlagert, daß man nur die beiden inneren Linien sieht. Man kann nur auswerten, wenn man für $J_{JK} = 8.3$ Hz annimmt, wie man aus dem Spektrum des Methylester-Addukts 30b einwandfrei ablesen kann. Das noch verbliebene Cyclopropan-Proton H_C koppelt nicht nur mit den Protonen H_D ($J_{CD} = 4.0$), H_B ($J_{BC} = 7.5$) und H_A ($J_{AC} = 5.0$ Hz), sondern sicher auch mit H_E , aber das genaue Ausmaß dieser weittragenden Kopplung ist nicht auszumachen; sie gibt sich nur durch Verbreiterung der Linien zu erkennen und ist daher klein. Die beiden übrigen Protonen H_A und H_B bilden miteinander ein AB-System mit fast der gleichen Kopplung ($J_{AB} = 5.2$ Hz) wie der von H_A mit H_C ($J_{AC} = 5.0$ Hz).

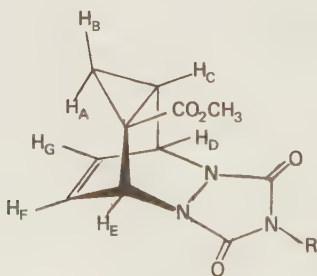
Das Infrarotspektrum des Addukts 30a zeigt die Anhydrid-Banden bei 1860, 1830, 1786, 1240, 1225 und 1215/cm, ferner den Cyclopropan-Ring bei 1030, während die Bande im Bereich von 3030 durch die breite Absorption des Carboxyl-OH von 2600 bis

3100/cm überlagert wird. Die Carbonyl-Schwingung bei 1670/cm ist gegenüber dem normalen Wert erniedrigt, was wohl auf die Konjugation mit dem Cyclopropan-Ring (54) zurückzuführen ist.

Den gleichen Effekt beobachtet man auch bei der Carbonyl-Schwingung der Addukte des Cycloheptatrien-carbonsäure-(1)-methylesters, denn ihre Bande erscheint im Bereich von 1685-1695/cm. Diese Verschiebung nach niederen Wellenzahlen weist auf eine im Vergleich zu den Cycloheptatrien-carbonsäure-(7)-ester-Addukten, deren Estergruppe ja auch sich am Cyclopropan-Ring befindet und deren Carbonylfrequenz im normalen Bereich, wenn auch am unteren Ende, liegt, wirksamere Konjugation hin. Möglicherweise ist im Kristall die Estergruppe in einer für die konjugative Wechselwirkung mit dem Cyclopropan-Ring günstigen Konformation eingefroren. In Lösung nämlich findet man die Bande bei 1715/cm.

2. Andere Dienophile

Die übrigen Addukte dieses Esters schließen sich in ihrem spektralen Verhalten durchaus dem beschriebenen an. Das Addukt 31a mit Azodicarbonsäure-methylimid sei herausgegriffen, das in seinem Kernresonanzspektrum (Abb. 9) neben den schon gewohnten Singulett für die Estermethyl-Gruppe bei τ 6.20 und das Urazol-Methyl bei τ 6.99 das AB-System der Cyclopropan-Protonen H_A und H_B bei τ 9.10 und 8.56 aufgespalten zeigt in Dubletts von Dubletts mit den Kopplungskonstanten $J_{AB} = 6.0$ Hz



- 31 a: R = CH₃
 b: R = C₆H₅

(kleiner als bei den Cycloheptatrien-Addukten), $J_{AC} = 5.0$ Hz (größer) und $J_{BC} = 8.0$ Hz (größer). Das Brückenkopf-Proton H_C bildet bei τ 7.75 ein Dublett ($J_{BC} = 8.0$ Hz) von Triplets, da $J_{AC} \approx J_{CD} = 5.0$ Hz. Diese Kopplung liegt höher als die sonst beobachtete, die sich im Bereich von 3-4 Hz bewegt. Die geringe Linienbreite läßt darauf schließen, daß die Long-range-Kopplung J_{EC} hier vernachlässigbar klein ist. Das läßt sich auch aus dem Signal für das Brückenkopf-Proton H_E ablesen, das ein Dublett von Dubletts ist mit der Kopplung zum olefinischen Proton H_G von $J_{DG} = 5.5$ und der allylischen Kopplung $J_{DF} = 2.3$ Hz. Die olefinischen Protonen H_F und H_G bilden wieder das wegen der doppelten Aufspaltung durch die direkten Kopplungen mit den Brückenkopf-Protonen ($J_{DG} = 5.4$; $J_{EF} = 5.5$ Hz) und die allylischen ($J_{DF} = 2.2$; $J_{EG} = 2.3$ Hz) linienreiche AB-System, aus dem man schließlich für die chemischen Verschiebungen die Werte τ 3.76 (H_F) und τ 3.94 (H_G) bestimmen kann.

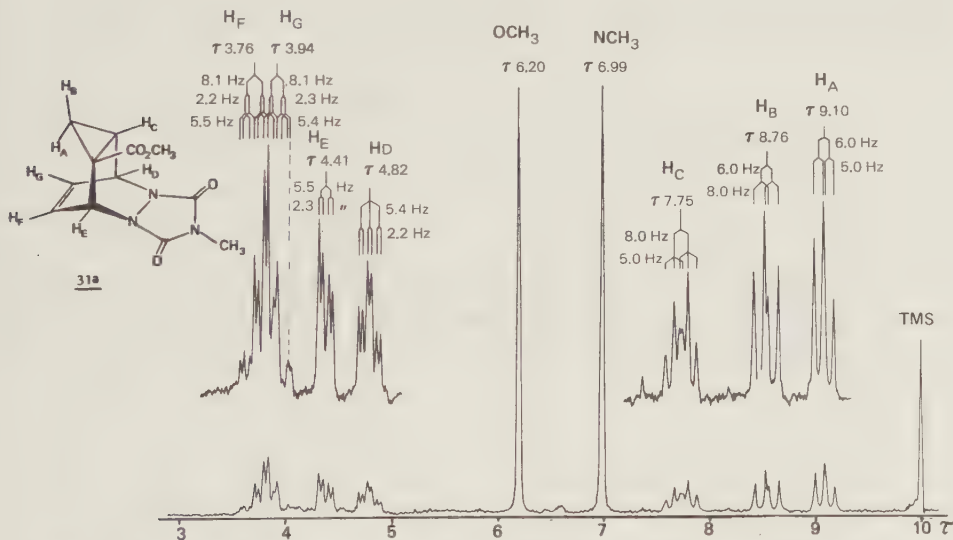


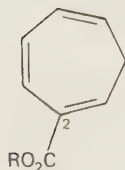
Abb. 9 1H -Kernresonanzspektrum des Addukts 31a aus Azodicarbonsäure-methylimid und Cycloheptatrien-carbonsäure-(1)-methylester in Deutero-chloroform

D. Cycloheptatrien-carbonsäure-(2)

Befindet sich der Substituent beim Cycloheptatrien in der 2-Stellung, so nimmt er in seinen Addukten den Platz eines Brückenkopf-Protons ein. Auch dies wird durch die Spektren bestätigt.

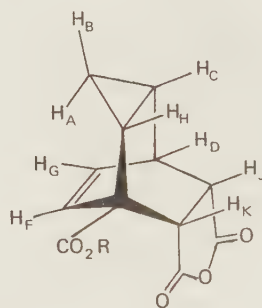
1. Maleinsäureanhydrid

Im NMR-Spektrum des Addukts 33a (53) (Abb. 10) sieht man nur noch ein Brückenkopf-Proton (H_D) als Multiplett von τ 6.52 bis 6.76. Die olefinischen Protonen H_F und H_G finden sich als AB-System mit $J_{FG} = 8.0$, wobei das Signal des Protons bei τ 3.79 durch die allylische Kopplung von $J_{DF} = 1.0$, das bei τ 4.07 durch $J_{DG} = 6.2$ Hz mit dem benachbarten Brückenkopf-Proton H_D nochmals jeweils in ein Dublett aufgespalten ist. Die beiden Protonen H_J und H_K bilden bei τ 6.44 bzw. 6.24 wiederum ein AB-System



32

a: R = H, b: R = CH₃, c: R = C₂H₅



33

mit $J_{JK} = 8.8$; nur der zum dem Brückenkopf-Proton H_D benachbarten Proton H_J gehörende Teil ist weiter in Dubletts mit $J_{DJ} = 3.2$ Hz aufgespalten. Noch ein AB-System ergeben wie schon oft die Cyclopropan-Protonen H_A (bei τ 9.85) und H_B (bei τ 9.65) mit $J_{AB} = 6.0$; ihre Signale sind durch Kopplung mit H_C und H_H , welche man als Multiplett von τ 8.43 bis 8.83 sieht, jeweils in Triplets mit $J_{AC} = 4.0$ und $J_{BC} = 7.0$ Hz aufgespalten.

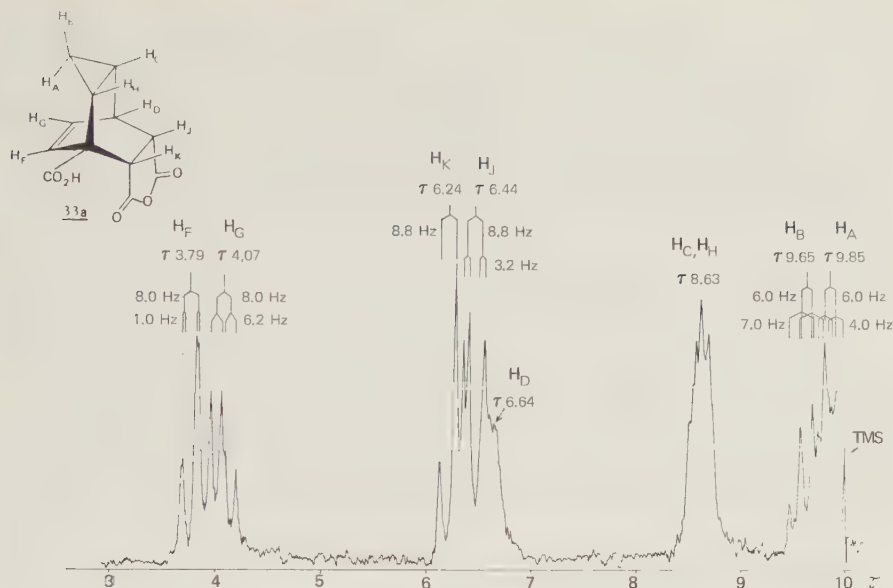
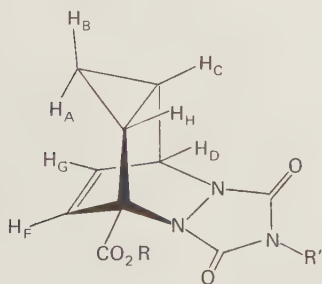


Abb. 10 ^1H -Kernresonanzspektrum des Addukts 33a aus Maleinsäureanhydrid und Cycloheptatrien-carbonsäure-(2) in Hexadeutero-dimethylsulfoxid

2. Andere Dienophile

Die Kernresonanzspektren der Addukte des Methylesters sind analog aufgebaut. Man erkennt aus dem Signal des Brückenkopf-Protons H_D , daß die Long-range-Kopplung zum Cyclopropan-Proton H_H recht schwach sein muß, wenn überhaupt vorhanden.

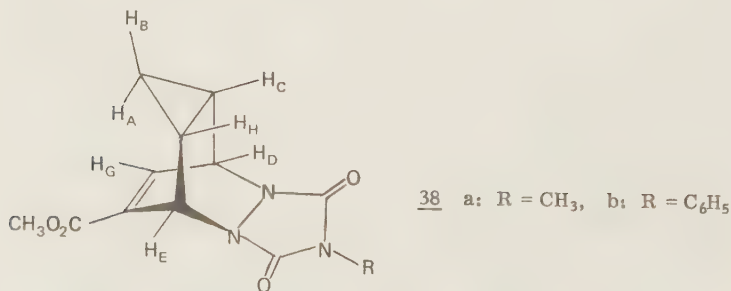
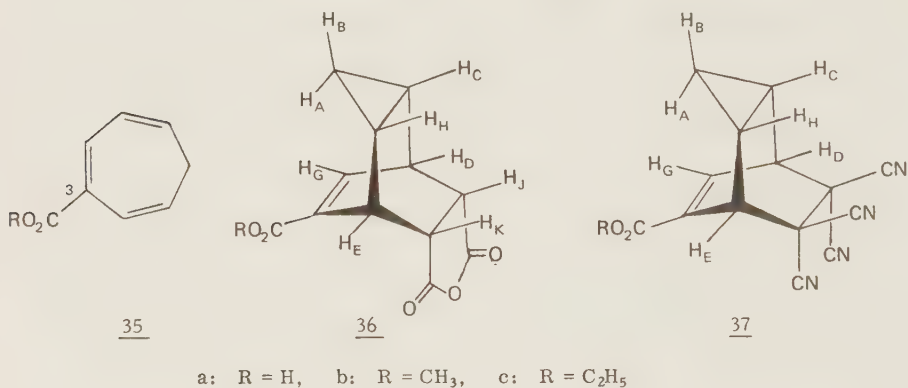


		R	R'
<u>34</u>	a	CH_3	CH_3
	b	CH_3	C_6H_5
	c	C_2H_5	C_6H_5

Das Infrarotspektrum des Maleinsäureanhydrid-Addukts 33b zeigt die Carbonyl-Schwingung der Estergruppe bei 1727, die des 17a-Addukts 34a bei 1745 und die des 17b-Addukts 34b bei 1742/cm. Mit zunehmender induktiver Elektronenanziehung des in α -Stellung des Carbonsäureesters befindlichen Substituenten nimmt also die Carbonyl-Frequenz zu, was in Übereinstimmung mit bekannten Befunden (55) steht.

E. Cycloheptatrien-carbonsäure-(3)

In den Addukten des Cycloheptatrien-carbonsäure-(3)-methylesters 35b befindet sich die Estergruppe an der Doppelbindung des Tricyclus. Die infrarote Carbonyl-Frequenz liegt bei 1710/cm etwas niedriger als bei offenkettigen α,β -ungesättigten Estern, was vielleicht auf die dem Tricyclus innewohnende Spannung zurückzuführen ist.



Der Typ der hier vorliegenden Kernresonanzspektren sei am Beispiel des Addukts 38b mit Azodicarbonsäure-phenylimid (Abb. 11) beschrieben. Das der Estergruppe benach-

barte olefinische Proton H_G erscheint bei τ 3.06 als Dublett von Dubletts mit $J_{DG} = 6.0$ und $J_{EG} = 2.0$ Hz. Die beiden Brückenkopf-Protonen bilden Multipletts. Dasjenige für H_D im Bereich von τ 4.51 bis 4.79 entpuppt sich bei Einstrahlung in die Frequenz des olefinischen H_G als Dublett von Dubletts wegen der Kopplung $J_{CD} = 4.0$ Hz mit dem Cyclopropan-Proton H_C und der Long-range-Kopplung $J_{DH} = 2.0$ Hz. Gleichzeitig fällt das Multiplett für H_E von τ 4.15 bis 4.33 zu einem Dublett von Dubletts zusammen; die entsprechenden Kopplungen betragen $J_{EH} = 3.7$ und $J_{EC} = 1.6$ Hz. Das Estermethyl liegt bei τ 6.20; die Cyclopropan-Protonen H_C und H_H bilden ein schlecht aufgelöstes Multiplett bei τ 8.10–8.52 und die beiden restlichen (H_B und H_A) ein AB-System mit $J_{AB} = 7.0$ Hz bei τ 9.33 bzw. 9.86, das in Triplets mit den Kopplungskonstanten $J_{AC} = J_{AH} = 3.5$ und $J_{BC} = J_{BH} = 7.0$ Hz aufgespalten ist. Die weittragende Kopplung der Brückenkopf-Protonen mit dem jeweils übernächsten Cyclopropan-Proton verursacht also die Multiplett-Strukturen. Die Phenyl-Gruppe des Urazol-Restes findet sich an gewohnter Stelle bei τ 2.56 als Pseudosingulett.

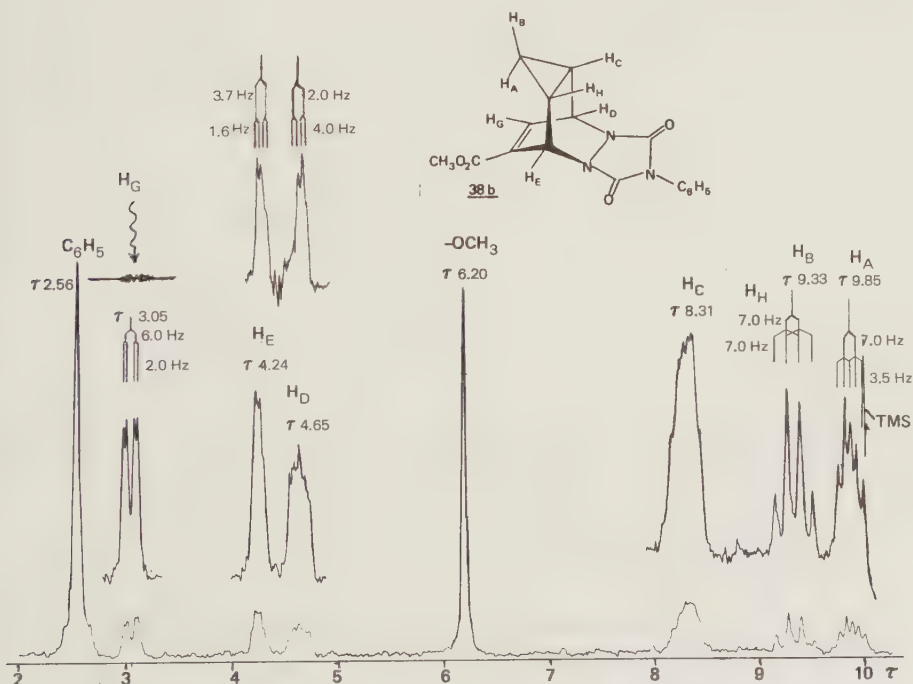
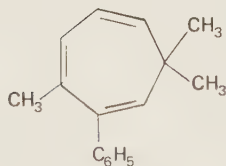


Abb. 11 ^1H -Kernresonanzspektrum des Addukts **38b** aus Azodicarbonsäure-phenylimid und Cycloheptatrien-carbonsäure-(3)-methylester in Deutero-chloroform

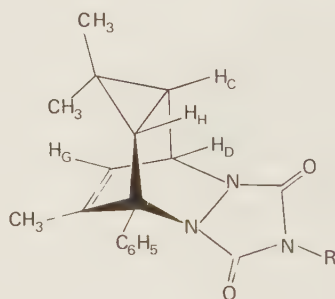
F. 3,7,7-Trimethyl-2-phenyl-cycloheptatrien

1. Azodicarbonsäure-imide

Die oben erwähnte Fernkopplung zweier Protonen über ein gesättigtes Kohlenstoffgerüst hinweg, die vornehmlich bei starren Molekülen beobachtet wird (W-Regel) (56), ist bei den Addukten des 3,7,7-Trimethyl-2-phenyl-cycloheptatriens 39 praktisch ohne Bedeutung. Im gedehnten Signal des Brückenkopf-Protons H_D des Addukts 40a mit Azodicarbonsäure-methylimid (Abb. 12) könnte die Breite der Peaks davon herrühren, was mit maximal $J_{DH} = 0.5$ Hz vereinbar wäre. Das olefinische H_G erscheint bei τ 3.85 als Dublett von Quadrupletts wegen der Kopplung $J_{DG} = 6.6$ zum benachbarten Brückenkopf-Proton H_D und der Allylkopplung $J_{G-CH_3} = 1.5$ Hz. Das andere Brückenkopf-Proton ist durch ein Phenyl ersetzt, welche als Multipllett von τ 2.30 bis 2.63 zu sehen ist. Diese Aufspaltung im Signal eines Phenyls, das sich am gesättigten C-Atom befindet, deutet auf Rotationseinschränkung.



39



40

a: $R = CH_3$

b: $R = C_6H_5$

Das Brückenkopf-Proton H_D als Dublett von Dubletts bei τ 4.74 ($J_{CD} = 4.1$ Hz) koppelt auch mit dem Cyclopropan-Proton H_C , das mit H_H ein AB-System mit $J_{CH} = 8.3$ Hz bildet. Nur der Zweig bei τ 8.63 ist durch die schon genannte Kopplung mit H_D aufgespalten. Die beiden Methyl-Gruppen der 7-Stellung des Kohlenwasserstoffs erscheinen als Singulett bei τ 8.90 und 8.81, während die Methyl-Gruppe an der Doppelbindung bei τ 8.63 in ein Dublett mit der schon aufgeführten Allylkopplung aufspaltet. Die N-Methyl-Gruppe des Urazol-Ringes bei τ 6.98 wird im Addukt des Azodicarbonsäure-phenylimids durch das Phenyl ersetzt, welches sich mit dem Multipllett des Brückenkopf-Phenyls im Bereich von τ 2.23 bis 2.64 überlagert.

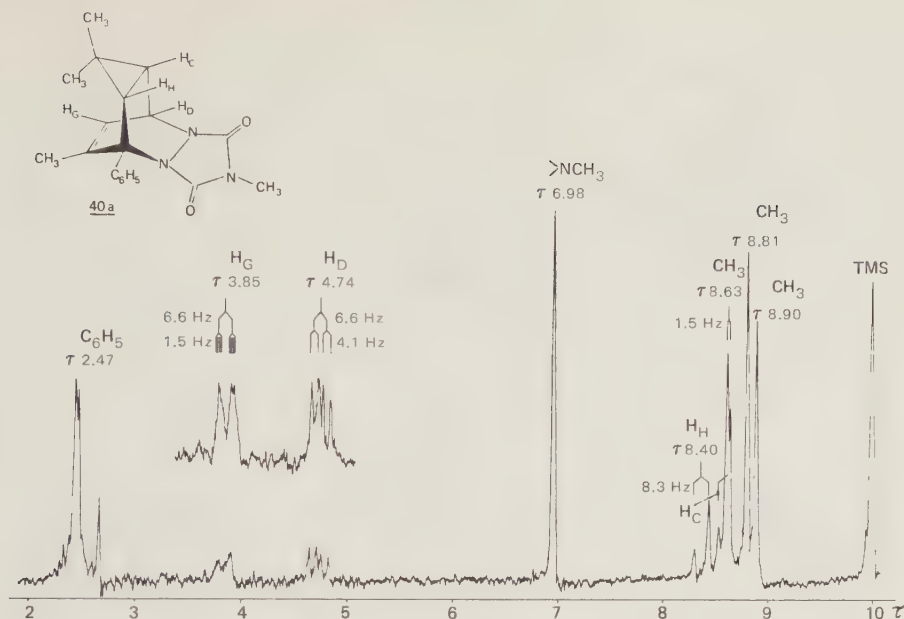


Abb. 12 ^1H -Kernresonanzspektrum des Addukts 40a aus 17a und 39 in Deuteriochloroform

2. Maleinsäureanhydrid

Im NMR-Spektrum (Abb. 13) des Maleinsäureanhydrid-Addukts 41 (57) wird das Dublett von Dubletts für das Brückenkopf-Proton H_D zusätzlich wegen der Kopplung $J_{\text{DJ}} = 2.6 \text{ Hz}$ nochmal in Dubletts aufgespalten. Die beiden Protonen des Anhydrid-Teils bilden ein AM-System bei τ 5.99 und 6.61 mit $J_{\text{JK}} = 8.2 \text{ Hz}$. Der unaufgesplattene Zweig bei τ 5.99 muß dem H_K neben dem phenyl-substituierten Brückenkopf zugehören. Den Hochfeldzweig bei τ 6.61 findet man durch H_D in Dubletts aufgespalten. Andererseits erscheint das dem Phenyl benachbarte Cyclopropan-Proton H_H bei höherem Feld (τ 9.06) als das weiter entferntere H_C (τ 8.88). Daraus läßt sich schließen, daß H_H im Bereich der diamagnetischen, H_K in dem der paramagnetischen Abschirmung des Phenylkerns liegt. Dieser stellt sich also im Formelbild 41 ungefähr horizontal ein. Die ungewöhnlich starke Aufspaltung des Phenyl-Signals unterstreicht die blockierte Rotation, also die fehlende Mittelung der chemischen Verschiebungen.

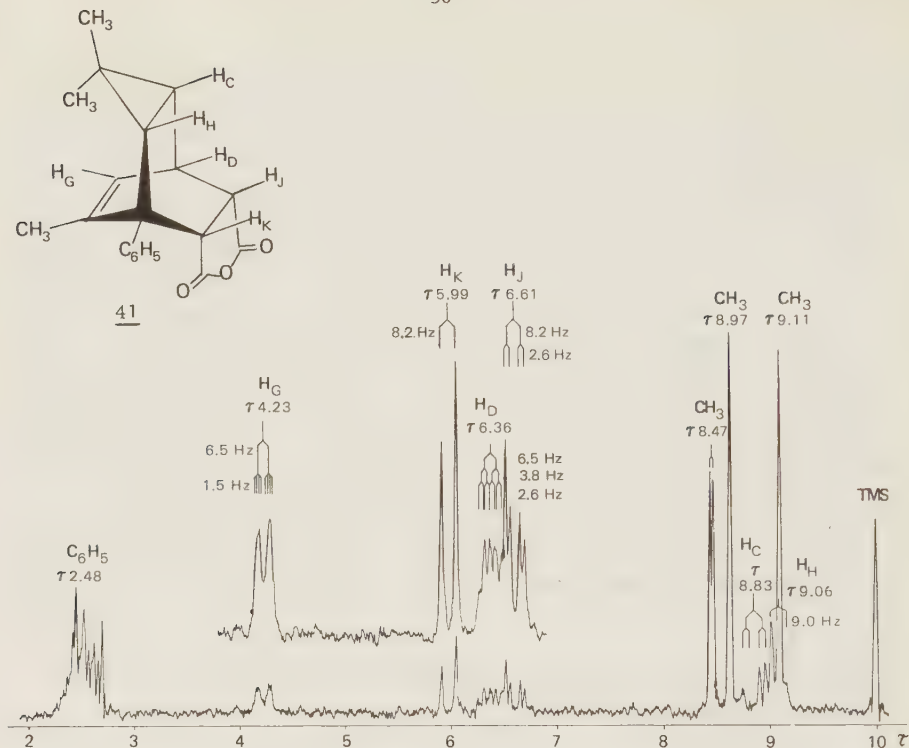
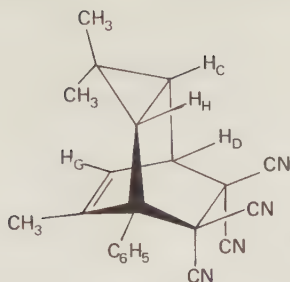


Abb. 13 ^1H -Kernresonanzspektrum des Addukts 41 aus Maleinsäureanhydrid und 39 in Deutero-chloroform

Das gleiche Phänomen tritt bei dem weiter unten besprochenen Tetracyanäthylen-Addukt auf. Bei den oben abgehandelten Addukten der Azodicarbonsäure-imide ist das anders, denn hier erscheint das dem Phenylkern benachbarte Proton H_H bei tieferem Feld als das andere, weiter entfernte. Also dreht sich die Ebene des Phenylkerns hier im Rahmen des Formelbildes 40 in die vertikale Lage.

3. Tetracyanäthylen

Eine Besonderheit weist das Addukt 42 an Tetracyanäthylen auf. Durch die vier Nitril-Gruppen wird das Signal des olefinischen H_C so stark nach tiefem Feld verschoben, daß es in den Bereich der Phenyl-Protonen fällt, die von τ 2.54 bis 2.91 als Multi-plett erscheinen. Verschiebungen nach tiefem Feld durch Nitril-Gruppen in geeigneter Stellung und Position sind bei ähnlich gebauten Molekülen beobachtet worden (58).

42

In den Infrarotspektren der Addukte 40 bis 42 findet man neben den schon früher erwähnten Banden die für die geminale Dimethyl-Gruppe bei 1380 und im Bereich von 1360-1370/cm. Die bei den Addukten des Cycloheptatriens und seiner Carbonsäureester-Derivate auftretende Bande im Bereich von 850-870/cm (16), die wahrscheinlich für den Cyclopropan-Ring charakteristisch ist, fehlt hier.

G. Vergleich der Kernresonanzspektren einiger Addukte

In Tab. 1 sind die τ -Werte der Addukte des Cycloheptatriens mit vier Dienophilen aufgeführt, dazu die der Dihydro-Addukte mit den beiden Azodicarbonsäure-imiden und in Tab. 2 die dazugehörigen Kopplungskonstanten. Während die beiden Cyclopropan-Protonen H_A und H_B in den Dihydro-Addukten fast die gleiche chemische Verschiebung haben, ist das Signal des H_A bei allen vier Addukten um $\Delta\tau = 0.4$ nach höherem Feld wegen der schon besprochenen diamagnetischen Abschirmung durch die Doppelbindung verschoben.

Tabelle 1 Chemische Verschiebungen (in τ) der Addukte des Cycloheptatriens

	H _A	H _B	H _C , H _H	H _D , H _E	H _F , H _G
<u>18</u>	9.75	9.63	8.86	6.55	4.09
<u>20</u>	9.66	9.26	8.40	5.73	3.64
<u>24 a</u>	9.73	9.37	8.44	4.86	3.95
<u>24 b</u>	9.70	9.36	8.38	4.78	3.89
<u>48 a</u>	9.25	9.21	8.49	5.38	
<u>48 b</u>	9.29	9.25	8.46	5.34	

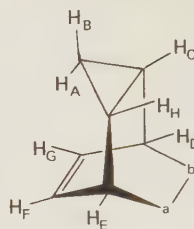
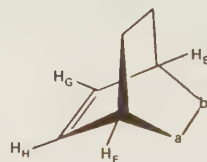


Tabelle 2 Kopplungskonstanten (in Hz) der Addukte des Cycloheptatriens

	J _{AB}	J _{AC}	J _{BC}	J _{CD}	J _{DG}	J _{FG}	J _{DF}	J _{EC}	J _{HC}
<u>18</u>	6.8	4.0	6.8	-	6.4	8.5	1.7	-	-
<u>20</u>	6.0	3.6	7.0	3.5	7.3	8.5	1.5	1.4	7.3
<u>24 a</u>	6.5	4.0	7.0	-	5.0	8.3	2.4	-	-
<u>24 b</u>	7.0	4.0	7.0	3.8	5.3	8.3	2.4	1.2	7.8

Tabelle 3 Ausgewählte Vergleichswerte aus den Spektren der Addukte des Cyclohexadiens-(1.3) (chemische Verschiebungen in τ und Kopplungskonstanten in Hz)

	H _E , H _F	H _G , H _H	J _{GH}	J _{EG}	J _{EH}
<u>19</u>	6.78	3.66	8.5	6.5	1.4
<u>21</u>	6.14	3.32	8.4	6.8	1.0
<u>22 a</u>	5.13	3.54	8.5	5.6	1.8
<u>22 b</u>	5.07	3.45	8.4	5.6	1.6
<u>47 a</u>	5.65				
<u>47 b</u>	5.57				



In den Spektren der Addukte des Cyclohexadiens-(1.3) (Tab. 3) sieht man die Brückenkopf-Protonen H_E und H_F bei tieferem Feld ($\Delta\tau = 0.5$) im Vergleich zu denen der Dihydro-Addukte, weil sie im Bereich der entschirmenden Wirkung der Doppelbindung (44)

liegen. Der gleiche Effekt wirkt sich auch bei den Brückenkopf-Protonen H_D und H_E der Cycloheptatrien-Addukte aus. Zusätzlich sind sie aber noch um 0,3 ppm nach tieferem Feld verschoben, da sie im entschirmenden Feld des Cyclopropan-Ringes liegen (59). Der Vergleich der jeweiligen Dihydro-Addukte des Cyclohexadiens und des Cycloheptatriens mit den beiden Azodicarbonsäure-imiden erbringt die gleiche paramagnetische Verschiebung der Brückenkopf-Protonen.

Die Signale der olefinischen Protonen H_F und H_G der Cycloheptatrien-Addukte erhöhen sich um 0,3-0,5 ppm gegenüber denjenigen der entsprechenden Cyclohexadien-Addukte. Die Ursache liegt im schon erwähnten Einfluß des Cyclopropan-Ringes (46).

Die Kopplungskonstanten (Tab. 2 und 3) sind fast gleich bei Cycloheptatrien- und Cyclohexadien-Addukten mit Ausnahmen derjenigen zwischen den Brückenkopf- und den olefinischen Protonen. Die direkten Kopplungen J_{DG} bzw. J_{EG} sind bei den Addukten mit Maleinsäureanhydrid und Tetracyanäthylen etwas größer als die der mit den Azodicarbonsäure-imiden, was wohl auf die unmittelbare Nachbarschaft unterschiedlicher Substituenten (Dicarbonsäureanhydrid-Teil im Gegensatz zum Urazol-Teil) zurückgeht. In den allylischen Kopplungen J_{DF} bzw. J_{EH} wirkt sich dieser Effekt in entgegengesetzter Richtung aus. Die Allyl-Kopplungen J_{DF} der Cycloheptatrien-Addukte sind etwas größer als die der Cyclohexadien-Addukte (J_{EH}). Vielleicht darf man schließen, daß die Brückenkopf-Protonen bei ersteren weiter aus der Ebene, gebildet vom Brückenkopf-Kohlenstoff und denen der Doppelbindung, herausgedreht sind als in der Cyclohexadien-Addukte; die allylische Kopplung steigt nämlich mit zunehmendem Herausdrehen der C-H-Bindung aus der durch die betreffenden Kohlenstoffe gebildeten Ebene (56).

In Tab. 4 sind die τ -Werte der Addukte des Cycloheptatriens und der vier isomeren Cycloheptatrien-carbonsäureester mit Azodicarbonsäure-methylimid zusammengestellt.

Tabelle 4 Chemische Verschiebungen (in τ) der Addukte des Cycloheptatriens und der vier Cycloheptatrien-carbonsäuremethylester mit Azodicarbonsäure-methylimid

	H_A	H_B	H_C	H_H	H_D	H_E	H_F	H_G
<u>24a</u>	9.73	9.37	8.44	8.44	4.86	4.86	3.95	3.95
<u>28a</u>	8.51	-	7.80	7.80	4.79	4.79	3.82	3.82
<u>31a</u>	9.09	8.55	7.73	-	4.80	4.37	3.74	3.92
<u>34a</u>	9.66	9.36	7.89	- 8.52	4.83	-	3.42	3.92
<u>38a</u>	9.89	9.33	8.15	- 8.49	4.70	4.34	-	3.13

Wie erwartet, wirkt sich die Anisotropie des Ester-Carbonyls (60) in einer Verschiebung der Nachbar-Protonen nach tieferem Feld aus. Auch die olefinischen Protonen H_F und H_G des Cycloheptatrien-carbonsäure-(7)-ester-Addukts sind noch geringfügig nach tieferem Feld verschoben, ebenso eines der olefinischen Protonen (H_F) des Cycloheptatrien-carbonsäure-(1)-ester-Addukts, weil sie offensichtlich in den abschirmenden Bereich der Carbonyl-Gruppe geraten. Ebenso verschiebt die Carbon-estergruppe in 38a das benachbarte Proton H_G nach tiefem Feld (τ 3.13). Dagegen befindet sich in 38a das Cyclopropan-Proton H_A bei etwas höherem Feld als im Cycloheptatrien-Addukt 24a, denn es erfährt noch eine diamagnetische Abschirmung durch das Ester-Carbonyl.

III. Kinetische Untersuchungen der DIELS-ALDER-Reaktionen des Cycloheptatriens und seiner Derivate

Wie in der Einleitung erläutert, stellt sich das Gleichgewicht zwischen Cycloheptatrien und seinem bicyclischen Valenztautomeren sehr rasch ein. Es lag nahe zu versuchen, die unterschiedliche Reaktivität der Cycloheptatrien-Verbindungen gegenüber verschiedenen Dienophilen, die schon bei der präparativen Durchführung der DIELS-ALDER-Reaktion erkennbar ist, kinetisch zu erfassen, um Einblick in die energetischen Verhältnisse dieser Valenztautomerie zu gewinnen.

A. Energieprofil und Kinetik des komplexen Systems

1. Energieprofil

Für den Ablauf der Gesamtreaktion gibt es zwei Möglichkeiten, die am Freien-Enthalpie-Profil (Abb. 14) erläutert seien. Im ersten Falle wäre der Aktivierungsberg, den die Zwischenstufe, das Norcaradien, zur Reaktion mit dem Dienophil zu überwinden hat, größer als der der Rückbildung des Monocyclus, während im zweiten Falle das umgekehrte gelten würde, d.h. das Norcaradien würde in rascher Folgereaktion zum DIELS-ALDER-Addukt abreagieren.

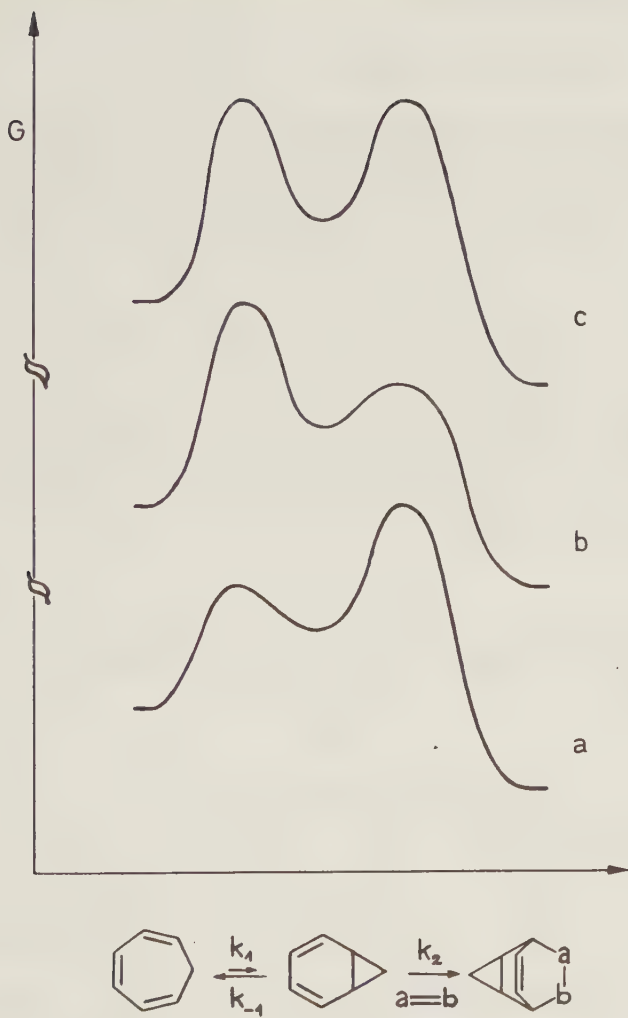


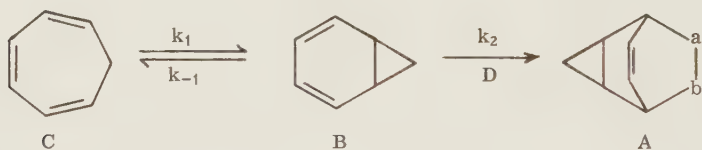
Abb. 14 Freie Enthalpie-Profile für die DIELS-ALDER-Reaktionen des Cycloheptatriens mit Dienophilen

2. Kinetik des komplexen Systems

a. Kinetik der zusammengesetzten Reaktion

Von der Norcaradien-Zwischenstufe aus gehorcht die Rückreaktion, eine intra-annulare electrocyclische Ringöffnung, der 1. Ordnung. Dagegen ist die Adduktbildung von der Zwischenstufe aus eine Reaktion 2. Ordnung; die Höhe des Aktivierungsberges hängt von der Größe $k_2[D]$, also von der Konzentration des Dienophils, ab.

Dieses kinetische System läßt sich mit Hilfe des Prinzips des quasistationären Zustandes von BODENSTEIN (61) erfassen. An den erfolgreichen Nachweis einer der DIELS-ALDER-Reaktion vorgelagerten Valenztautomerisierung des Cyclooctatetraens zum Bicyclo[4.2.0]octatrien-(2.4.7) (62) sei hier erinnert. Hier wie dort ist die bicyclische Zwischenstufe B immer nur in kleiner Konzentration vorhanden, da thermodynamisch benachteiligt. Man setzt nun, BODENSTEIN folgend, die Bildung von B seinem Verbrauch gleich, also $d[B]/dt = 0$



$$[C]k_1 \cdot dt = [B](k_{-1} + [D] \cdot k_2) \cdot dt \quad \text{I}$$

Für die Adduktbildung gilt dann:

$$d[A] = -d[C] = k_2 \cdot dt \cdot [B] [D] = dt \cdot [C] \frac{k_1 k_2 [D]}{k_{-1} + [D] k_2} \quad \text{II}$$

Setzt man das Dienophil im großen Überschuß ein, so erfährt $[D]$ im Verlauf der Reaktion praktisch keine Änderung. Dadurch wird die Reaktion dann erster bzw. pseudo-erster Ordnung.

$$-\frac{d[C]}{dt} = [C] \frac{k_1 k_2 [D]}{k_{-1} + [D] k_2} = [C] k_d \quad \text{III}$$

Die Integration liefert:

$$k_d \cdot t = - \ln \frac{[C]}{[C_0]} = \ln \frac{[C_0]}{[C]} \quad \text{IV}$$

Wenn in Gl. III $k_2 [D]$ klein ist im Vergleich zu k_{-1} , d.h. wenn fast der gesamte Bicyclus sich sofort wieder zum Monocyclus umlagert (Abb. 14 a), dann kann man im Nenner $k_2 [D]$ gegenüber k_{-1} vernachlässigen:

$$k_d = \frac{k_1}{k_{-1}} k_2 [D] \quad \text{V}$$

Man findet also eine lineare Abhängigkeit der experimentellen Geschwindigkeitskonstante k_d von der Konzentration $[D]$ des im Überschuß vorhandenen Dienophils. Die Abhängigkeit ist die gleiche wie bei normalen bimolekularen Reaktionen ohne vorgeschaltetes Gleichgewicht; der einzige Unterschied besteht im Auftreten der Gleichgewichtskonstante k_1/k_{-1} . Zum Nachweis einer Valenztautomerie ist dieses System nicht geeignet.

Ist nun $k_2 [D]$ sehr groß im Vergleich zu k_{-1} , so erhält Gl. III die einfache Form:

$$k_d = k_1 \quad \text{VI}$$

Bei einem sehr reaktionsfähigen Dienophil (großem k_2) entspricht die Gesamtreaktion der Abb. 14 b. Praktisch jedes Molekül des Bicyclus wird sofort vom Dienophil abgefangen und in das Addukt übergeführt. Die gemessene Geschwindigkeitskonstante ist die der Umlagerung des Monocyclus in den Bicyclus; k_d wird unabhängig von der Konzentration des Dienophils - natürlich muß es mindestens in stöchiometrischer Menge vorhanden sein - und auch von der Natur des Dienophils, solange dessen Aktivität genügend groß ist.

Im Gebiet zwischen den Extremen der Gl. V und VI (z.B. Abb. 14 c) gilt Gl. III. Mit zunehmendem $[D]$ steigt k_d zunächst an, um in ein Plateau einzumünden oder sich einem solchen zu nähern. Dieses Plateau, das zuweilen nur mit unendlich hohem $[D]$ gedanklich erreicht wird, entspricht jetzt dem Grenzfall der Gl. VI. Zum Nachweis des "Plateau-Phänomens" führt man dilatometrische Messungen z.B. mit 10, 20, 30 und mehr Äquivalenten des Dienophils aus und trägt graphisch k_d gegen $[D]$ auf.

b. Die Frage der Natur des Zwischenstoffes

Kann der Zwischenstoff auch der Charge-transfer-Komplex des Monocyclus mit dem Dienophil sein? MIETZSCH (4) fand die Assoziationskonstanten der Charge-transfer-Komplexe des Cyclooctatetraens und Phenylcyclooctatetraens mit Tetracyanäthylen klein; das Plateauphänomen wäre aber nur damit zu erklären, daß die DIELS-ALDER-Reaktion innerhalb eines praktisch quantitativ gebildeten Komplexes stattfindet. Außerdem ist es unwahrscheinlich, daß die Komplexe des Cyclooctatetraens mit verschiedenen Dienophilen mit derselben Geschwindigkeitskonstante die DIELS-ALDER-Addition eingehen sollen. Vermutlich sind die Verhältnisse beim Cycloheptatrien und seinen Derivaten analog. Würden also die dilatometrischen Messungen ein "Plateau-Phänomen" ergeben, so wäre der Nachweis des Bicyclus als gesichert anzusehen.

B. Dilatometrische Messungen

1. Methodisches

Die dilatometrische Methode gestattet es, indirekt die Konzentrationen der Unterschlußkomponente, d.h. hier des Cycloheptatriens, im zeitlichen Ablauf zu erfassen. Die Vereinigung zweier Moleküle bei der Cycloaddition äußert sich in einer Volumenkontraktion. Diese wird in einem Dilatometer dadurch gemessen, daß man bei hoher Temperaturkonstanz in einer Kapillare das Absinken des Meniskus der Reaktionslösung zeitlich verfolgt. Der Meniskusstand am Ende der Reaktion sei mit h_{∞} bezeichnet, der am Beginn der Messung mit h_0 . Für die Reaktion erster Ordnung kann man die Fallstrecken unmittelbar den Konzentrationsänderungen gleichsetzen, wobei für die dilatometrische Geschwindigkeitskonstante k_d gilt:

$$k_d \cdot t = \ln \frac{h_0 - h_{\infty}}{h_t - h_{\infty}} \quad \text{VII}$$

Bei Reaktionen erster oder pseudoerster Ordnung kann man den Beginn der Messung (h_0) willkürlich festlegen. Nur solche Reaktionen sind dilatometrisch meßbar, da die Nullzeit nicht objektiv determiniert ist. Das gefüllte Dilatometer wird in das bei höherer Temperatur konstant gehaltene Bad eingebracht; während der Minuten, in der das Dilatometer Temperaturkonstanz erreicht, startet die Reaktion bereits. Mit dem Ablesen des Meniskusstandes beginnt man erst nach Beendigung des Temperatúrausgleichs.

2. Resultate

a. Cycloheptatrien

Frühere dilatometrische Messungen im hiesigen Arbeitskreis betrafen die Umsetzungen des Cycloheptatriens (1) mit den Dienophilen Maleinsäureanhydrid, Perfluorocyclobutanon und Tetracyanäthylen (63). Auch die beiden letzteren, die damals als die reaktivsten Dienophile galten, sind nicht imstande, das im Gleichgewicht befindliche Bicyclo[4.1.0]heptadien-(2.4) (2) so schnell abzufangen, daß die Nachlieferung von 2 aus 1 geschwindigkeitsbestimmend wird. Selbst bei großem Überschuß (20fachem bei Tetracyanäthylen und 28fachem bei Perfluorocyclobutanon) wächst die

dilatometrische RG-Konstante k_d immer noch linear mit der Konzentration des Dienophils (Abb. 15).

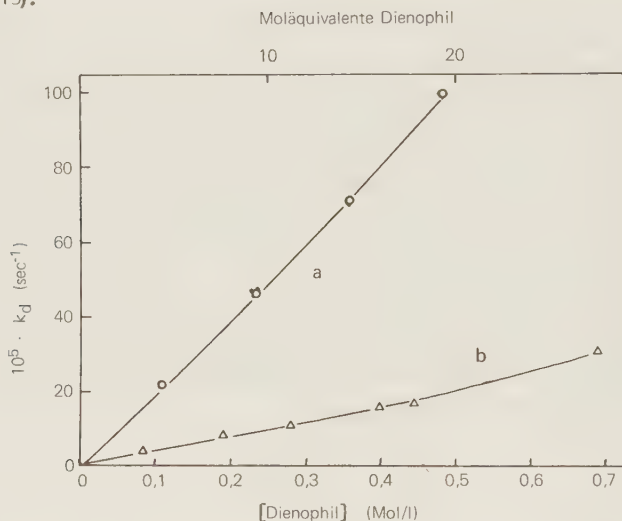


Abb. 15 k_d -Werte der Umsetzungen des Cycloheptatriens (0,025 M) in Abhängigkeit von der Dienophil-Konzentration a) mit Tetracyanäthylen in Tetrahydrofuran bei 20°; b) mit Perfluorcyclobutanon in Tetrachlorkohlenstoff bei 30°

Es liegt also der Fall der Abb. 14a vor, d.h. die Gleichgewichtseinstellung ist immer noch schneller als die Weiterreaktion des Bicyclus zum Addukt.

TSUJI, TERATAKE und TANIDA (64) bestätigten dies für die Umsetzung von Cycloheptatrien mit Fumarylchlorid, wobei sie sich der gleichen Meßtechnik bedienen. Auf diese Resultate läßt sich somit nicht der Nachweis einer der Cycloaddition vorgelagerten Valenztautomerie gründen.

In Tab. 5 sind die Ergebnisse beider Arbeitskreise zusammengefaßt.

Tabelle 5 Geschwindigkeitskonstanten und EYRING-Parameter für die DIELS-ALDER-Reaktionen des Cycloheptatriens mit verschiedenen Dienophilen

Dienophil (Lösungsmittel)	$10^6 \cdot k_2$ l/Mol · sec	Temperatur °C	$\Delta H^\ddagger$ kcal/Mol	$\Delta S^\ddagger$ Clausius
Fumaryl- chlorid (Dioxan)	9,7	15	10,8	-44
Maleinsäure- anhydrid (Tetrahydro- furan)	85	100	-	-
Perfluorcyclo- butanon (Tetrachlor- kohlenstoff)	370	30	-	-
Tetracyan- äthylen (Tetrahydro- furan)	1 900	20	-	-

b. Cycloheptatrien-carbonsäureester

Auch für die Umsetzung des Cycloheptatrien-carbonsäure-(7)-äthylesters mit Tetracyanäthylen beobachtete man kein Plateau-Phänomen, wenn man die Konzentration des Dienophils steigert (Abb. 16). Obwohl die Gesamtreaktion bei 20° sehr schnell ist, wurde auch bei 30fachem Überschuß an Dienophil noch kein Zurückbleiben des k_d -Wertes hinter der Proportionalität sichtbar. Im Gegenteil, bei hoher Konzentration des Tetracyanäthylens ist die Geschwindigkeitskonstante etwas größer, als es die lineare Abhängigkeit fordert. Wir schreiben dieses Phänomen einer Veränderung der Polarität des Lösungsmittels zu.

Von den drei weiteren Cycloheptatrien-carbonsäureestern konnte nur die DIELS-ALDER-Reaktion des sog. β -Esters, d.i. der Cycloheptatrien-carbonsäure-(3)-ester, gemessen werden. Da er weniger reaktiv ist, wurde bei 55° gearbeitet. Auch in Abb. 17 begegnet uns wieder das gewohnte Bild. Wie in Abb. 16 nimmt der k_d -Wert etwas stärker als linear mit der Tetracyanäthylen-Konzentration zu.

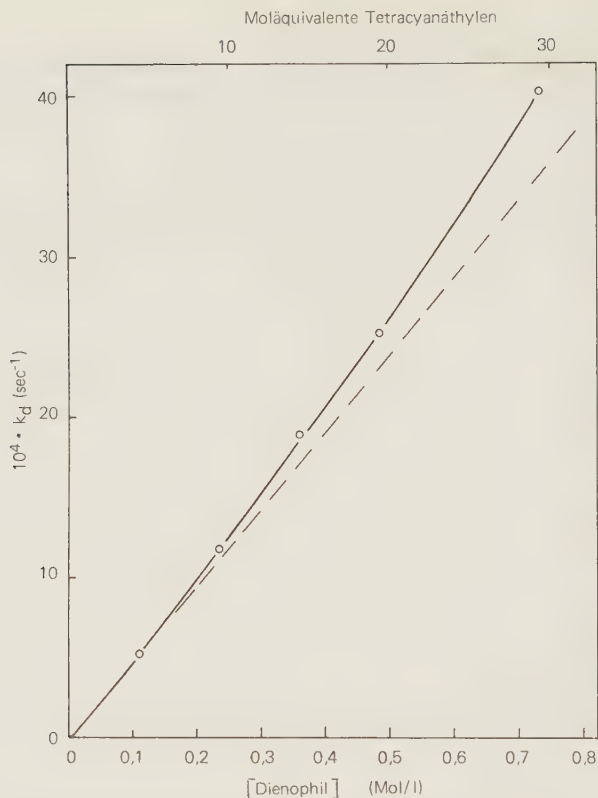


Abb. 16 Dilatometrische RG-Konstanten der Umsetzung des Cycloheptatriencarbonsäure-(7)-äthylesters (0,025 M) mit Tetracyanäthylen in Tetrahydrofuran bei 20° in Abhängigkeit von der Dienophil-Konzentration

Cycloheptatrien-carbonsäure-(1)- und -(2)-ester ergaben im präparativen Versuch mit Tetracyanäthylen polymere Produkte. Dies verbot eine dilatometrische Verfolgung.

c. Mischung von 1- und 3-Phenyl-cycloheptatrien

Eine Mischung von 1- und 3-Phenylcycloheptatrien (65) reagierte so rasch mit Tetracyanäthylen, daß eine dilatometrische Verfolgung selbst bei Raumtemperatur nicht recht gelang. Näheres siehe experimenteller Teil.

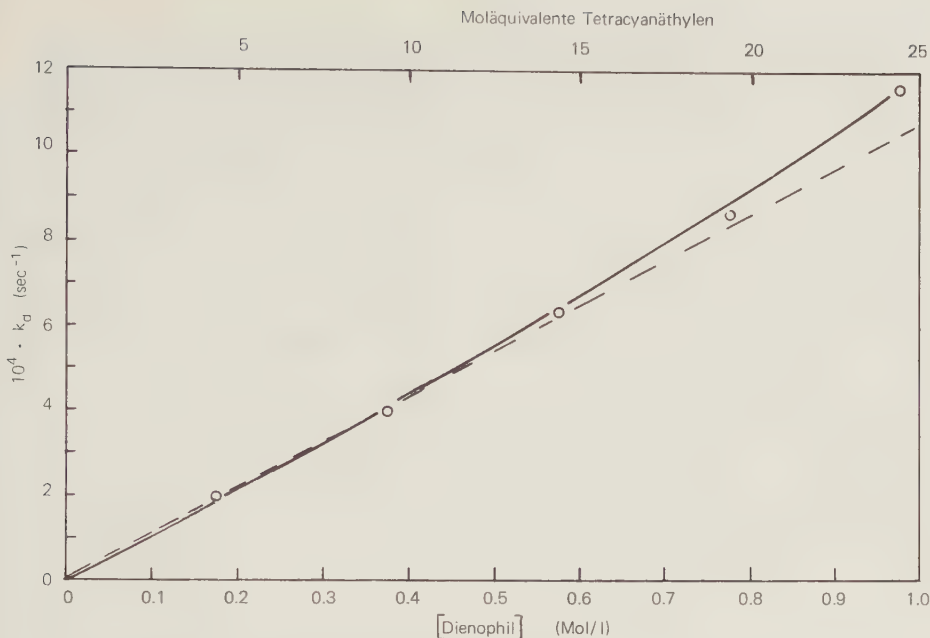


Abb. 17 Dilatometrische RG-Konstanten der Umsetzung des Cycloheptatrien-carbonsäure-(3)-äthylesters (0.040 M) mit Tetracyanäthylen in Essigester bei 55° in Abhängigkeit von der Dienophil-Konzentration

d. 3.7.7-Trimethyl-2-phenyl-cycloheptatrien

Vom 3.7.7-Trimethyl-2-phenyl-cycloheptatrien (39) als hochsubstituiertem Vertreter erhoffte man sich das "Plateau-Phänomen" als Folge verminderter Mobilität des Tautomerie-Gleichgewichts. Die Umsetzung mit Tetracyanäthylen wurde in zwei Solventien dilatometrisch verfolgt (Abb. 18). Sowohl in Tetrahydrofuran als auch in Essigester fand man die lineare, bzw. leicht nach oben davon abweichende Abhängigkeit der dilatometrischen Geschwindigkeitskonstante von der Überschuß-Konzentration des Dienophils. Dicyan-maleinimid in Tetrahydrofuran zeigte das gleiche Verhalten und wies k_d -Werte auf, die mit denen des Tetracyanäthylens nahezu identisch waren. Auch bei diesem tetrasubstituierten Cycloheptatrien ist somit die wechselseitige Umwandlung von Monocycus und Bicyclus sehr schnell. In Acetonitril konnte die Umsetzung nicht verfolgt werden, da wieder Polymerisation auftrat.

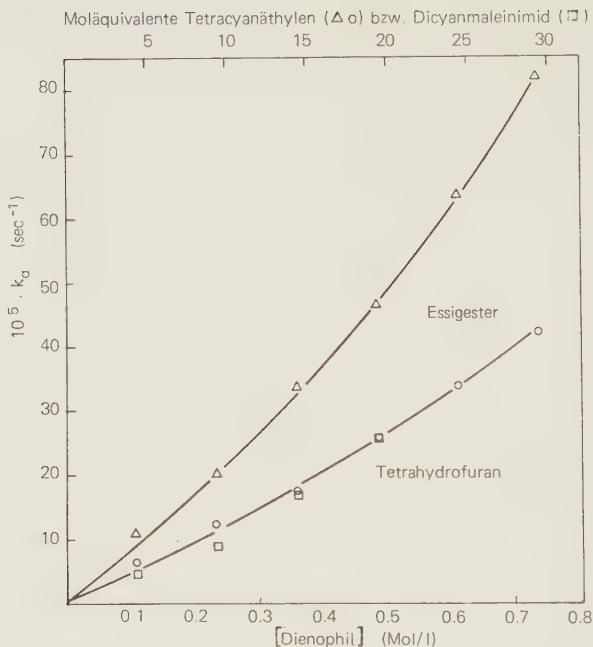


Abb. 18 Dilatometrische RG-Konstanten der Umsetzungen von 3,7,7-Trimethyl-2-phenyl-cycloheptatrien (0.025 M) mit Tetracyanäthylen in Tetrahydrofuran bzw. Essigester bei 70° sowie mit Dicyanmaleinimid in Tetrahydrofuran bei 70° in Abhängigkeit von der Dienophil-Konzentration

C. Photometrische Messungen mit Azodicarbonsäure-imiden

Die rote Eigenfarbe der Azodicarbonsäure-imide - diese sind viel aktivere Dienophile als Tetracyanäthylen - erlaubt es, ihre Umsetzungen mit den Cycloheptatrienen photometrisch zu verfolgen.

1. Methodisches

Die Konzentrationsabnahme der Azo-Dienophile wurde mit dem lichtelektrischen Photometer (ELKO II) gemessen. Die DIELS-ALDER-Reaktionen wurden in Essigester bei zwei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Bei einer Messung des Dienophils verboten sich natürlich hohe Überschußkonzentrationen; es war daher nur möglich,

die Bruttokonstante zweiter Ordnung, die nach Gl. V das Produkt aus Gleichgewichtskonstante und der Geschwindigkeitskonstante der bimolekularen DIELS-ALDER-Reaktion ist, zu bestimmen. Immerhin gewinnt man so Vergleichswerte zu den besprochenen dilatometrischen Messungen.

2. Resultate

Tabelle 6 Geschwindigkeitskonstanten und EYRING-Parameter für die DIELS-ALDER-Reaktionen des Cycloheptatriens mit den Azodicarbonsäure-imiden in Essigester

Dienophil	$10 \cdot k_2$ l/Mol · sec	Temperatur °C	$\Delta H^\ddagger$ kcal/Mol	$\Delta S^\ddagger$ Clausius
Azodicarbon- säure- methyylimid	5.2	25	6.1	-40
	8.9	40		
Azodicarbon- säure- phenylimid	15.1	25	5.6	-39
	25.0	40		

Tabelle 7 Geschwindigkeitskonstanten und EYRING-Parameter der DIELS-ALDER-Additionen von Azodicarbonsäure-methyylimid an die vier stellungs-isomeren Cycloheptatrien-carbonsäureester in Essigester

Ester	$10^2 \cdot k_2$ l/Mol · sec	Temperatur °C	$\Delta H^\ddagger$ kcal/Mol	$\Delta S^\ddagger$ Clausius
1-Methyl- ester	1.6	25	8.5	-39
	3.3	40		
2-Methyl- ester	3.4	25	9.3	-34
	7.5	40		
3-Methyl- ester	21.2	25	7.7	-36
	41.5	40		
7-Methyl- ester	797	25	5.3	-37
	1288	40		
7-Äthyl- ester	882	25	4.4	-40
	1317	40		

Tabelle 8 Geschwindigkeitskonstanten und EYRING-Parameter der DIELS-ALDER-Additionen von Azodicarbonsäure-phenylimid an die vier stellungsisomeren Cycloheptatrien-carbonsäureester in Essigester

Ester	$10^2 \cdot k_2$ l/Mol · sec	Temperatur °C	$\Delta H^\ddagger$ kcal/Mol	$\Delta S^\ddagger$ Clausius
1-Methyl- ester	3.7	25	9.0	-35
	8.1	40		
2-Methyl- ester	7.9	25	9.5	-32
	17.9	40		
3-Methyl- ester	38.2	25	7.9	-34
	76.1	40		
7-Methyl- ester	1913	25	4.7	-37
	2874	40		
7-Äthyl- ester	1941	25	5.0	-36
	3046	40		

Tabelle 9 Geschwindigkeitskonstanten und EYRING-Parameter der DIELS-ALDER-Reaktionen des 3,7,7-Trimethyl-2-phenyl-cycloheptatriens mit den beiden Azodicarbonsäure-imiden in Essigester

Dienophil	k_2 l/Mol · sec	Temperatur °C	$\Delta H^\ddagger$ kcal/Mol	$\Delta S^\ddagger$ Clausius
Azodicarbon- säure- methylimid	17.6	25	4.2	-39
	26.0	40		
Azodicarbon- säure- phenylimid	60.9	25	3.9	-37
	87.5	40		

D. Diskussion

Wie aus Tab. 5 ersichtlich, nimmt die RG-Konstante der DIELS-ALDER-Addition mit dem elektrophilen Charakter des Dienophils um ungefähr 3 Zehnerpotenzen zu. Bezieht man die beiden Azodicarbonsäure-imide ein (Tab. 6), dann sind es sogar 5 Zehnerpotenzen. Während der Wert der Aktivierungsentropie im Bereich für normale DIELS-ALDER-Additionen liegt (42), sind die Aktivierungsenthalpien auffallend niedrig,

besonders für die beiden reaktivsten Dienophile, Azodicarbonsäure-methylimid und -phenylimid. Alle Aktivierungsdaten betreffen den Gesamtprozeß, nicht einen einzelnen Reaktionsakt.

Im Fall der Abb. 14a setzt sich die Gesamthalpie aus dem Enthalpie-Unterschied zwischen Cycloheptatrien und Norcaradien und der Aktivierungsenthalpie der Weiterreaktion des Bicyclus mit dem Dienophil zusammen. Im anderen Fall der Abb. 14b ist die gemessene Aktivierungsenthalpie gleich derjenigen der Umwandlung des Monocyclus in den Bicyclus.

1. Vergleich Cycloheptatrien/Cyclohexadien

Vergleicht man nun die RG-Konstanten und die Aktivierungsparameter mit denen der DIELS-ALDER-Additionen des Cyclohexadiens-(1.3) an die gleichen Dienophile (Tab. 10), so ergibt sich in beiden Reihen ein ähnlicher Gang.

Tabelle 10 Geschwindigkeitskonstanten und EYRING-Parameter der DIELS-ALDER-Additionen von Cyclohexadien-(1.3) an verschiedene Dienophile

Dienophil (Lösungsmittel)	$10^4 \cdot k_2$ l/Mol · sec	Temperatur °C	$\Delta H^\ddagger$ kcal/Mol	$\Delta S^\ddagger$ Clausius
Maleinsäure- anhydrid (Dioxan (42))	1.32	30	11.6	-38
Fumarylchlorid (Dioxan) (64)	4.48	15	11.2	-35
Tetracyan- äthylen (Dioxan) (42)	729	20	-	-
Azodicarbon- säure- phenylimid (Essigester)	7 000 000	25	-	-

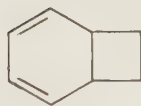
Die Parallelität der beiden Geschwindigkeitsreihen legt übereinstimmenden Mechanismus, d.h. auch im Falle des Cycloheptatriens die Vereinigung des Norcaradiens mit

dem Dienophil im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, nahe; zumindest gilt dies für die ersten vier Dienophile der Tab. 5. Diese Reaktionen müssen über ein Energieprofil von der Art desjenigen in Abb. 14a erfolgen.

Für die beiden reaktionsfähigsten Dienophile, Azodicarbonsäure-methylimid und -phenylimid, bleibt die Frage des Energieprofils offen, obwohl die Struktur der Addukte auch hier Norcaradien und seine Derivate als reaktive Zwischenstufe erwarten läßt. Cyclohexadien reagiert mit Azodicarbonsäure-phenylimid 10^4 mal rascher als mit Tetracyanäthylen (Tab. 10). Beim Cycloheptatrien beträgt der Geschwindigkeitsvorsprung des Azo-Dienophilen nur noch 10^3 .

2. Gleichgewichtskonzentration des Norcaradiens

Das Bicyclo[4.2.0]octadien-(2.4) (43) ist ein dem Norcaradien sehr ähnlich gebauter Bicyclus, dessen Umsetzung mit Tetracyanäthylen von BOCHE (66) kinetisch verfolgt wurde. Das Dienophil tritt in beiden Fällen von der weniger behinderten Seite an das



43

incorporierte Cyclohexadien-System heran. Setzt man in erster Näherung die für 43 gefundene Geschwindigkeitskonstante k_2 der nicht bekannten der Cycloaddition des Norcaradiens an Tetracyanäthylen gleich, so kann man aus der Bruttokonstante k_d der Umsetzung des Cycloheptatriens mit

$$k_d = \frac{k_1}{k_{-1}} k_2 [D] \quad V$$

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{k_d}{k_2 [D]} = \frac{4.6 \cdot 10^{-4}}{0.25 \cdot 1.22} = 1.5 \cdot 10^{-3} \quad (\text{bei } 20^\circ)$$

Tetracyanäthylen die Gleichgewichtskonstante K für diese Valenztautomerie annähernd abschätzen. Man findet, daß bei Raumtemperatur 0,15% als Norcaradien vorliegt, was einer freien Energie der Valenztautomerisierung von 3,8 kcal/Mol entspricht. Zu einem ähnlichen Ergebnis gelangten TSUJI, TERATAKE und TANIDA (64), die ganz analog die Umsetzungen von Cycloheptatrien und Bicyclo(4.2.0)octadien-(2.4) mit Fumarylchlorid für diesen Vergleich heranzogen. Die letztgenannten Autoren fanden bei ihren kinetischen Messungen am Cycloheptatrien auch nur lineare Abhängigkeit der dilatometrischen Geschwindigkeitskonstanten k_d von der Konzentration des im Über-

schoß vorhandenen Dienophils Fumarylchlorid.

Etwas anfechtbarer ist die Gleichsetzung der Additionskonstanten des Cyclohexadiens, durch den statistischen Faktor 2 dividiert, und des Norcaradiens. Azodicarbonsäure-phenylimid reagiert mit Cyclohexadien 430mal rascher als mit Cycloheptatrien. Daraus würde sich eine Gleichgewichtskonzentration des Norcaradiens von 0,46% errechnen.

Gemäß Abb. 14a ist der Aktivierungsberg für die Rückreaktion des Bicyclus zum Monocyclus kleiner als der für die Abreaktion mit dem Dienophil. Letzterer dürfte für die Umsetzung mit Tetracyanäthylen in der Größenordnung von 6 kcal/Mol liegen; das ist der Wert, den man für die Umsetzung dieses Dienophils mit 43 fand. Nimmt man nun einen Wert von 10 kcal/Mol für die Gesamtaktivierungsenthalpie der Umsetzung von Cycloheptatrien mit Tetracyanäthylen (bei Fumarylchlorid (64) 10.8) an, so wäre Norcaradien um 4 kcal/Mol enthalpiereicher als Cycloheptatrien. Da intraannuläre electrocyclische Reaktionen durchweg geringe bzw. vernachlässigbare Aktivierungsentropien aufweisen, darf man die freie Energietönung von 3,8 kcal/Mol mit der Enthalpie-Barriere korrelieren. Sicher zu hoch ist der Wert von 11 kcal/Mol, der von KLUMP und CHESICK (36) auf Grund von Bindungsenergie-Inkrementen errechnet wurde. Auch die japanischen Autoren fanden aus der Abschätzung der Norcaradien-Gleichgewichtskonzentration einen Wert von 4 kcal/Mol für die freie Energiedifferenz zwischen Norcaradien und Cycloheptatrien.

3. Aktivierungsschwelle der Norcaradien-Bildung

Die Aktivierungsschwelle der Bildung des Norcaradiens muß somit größer als 4 kcal/Mol sein. Da andererseits die Gesamtaktivierungsenthalpie der Umsetzung des Cycloheptatriens mit den beiden Azodicarbonsäure-imiden 6 kcal/Mol beträgt, kann man jetzt die fragliche Aktivierungsschwelle als zwischen 4 und 6 kcal/Mol liegend eingrenzen. Selbst wenn man die obere Grenze von 6 kcal/Mol zugrundelegt, verbleibt für die Rückbildung des Cycloheptatriens aus Norcaradien eine Barriere der Aktivierungsenthalpie von nur 2 kcal/Mol.

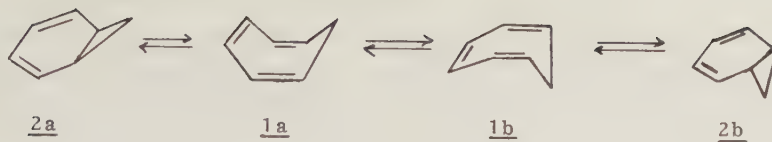
Mittels Kernresonanz konnte von GÖRLITZ und GÜNTHER (67) die Kinetik eines Norcaradien-Cycloheptatrien-Gleichgewichtes im Falle des 7,7-Dicarbomethoxycycloheptatriens untersucht werden. Man fand z.B. für die Rückreaktion des Bicyclus zum Monocyclus eine freie Aktivierungsenthalpie von 8 kcal.

4. Ursache der hohen Mobilität der Valenztautomerie des Cycloheptatriens

Die Aktivierungsenthalpie der Tautomerisierung des Cycloheptatriens befindet sich im selben Bereich wie die der Ringinversion der Cycloheptatrien-Wanne, die bei 6 kcal/Mol (68) liegt. Die Röntgenstrukturanalyse eines Thujinsäure-Derivates (69), die Elektronenbeugungsanalyse des Cycloheptatriens selbst (70) und sein Mikrowellenspektrum (71) sicherten die Wannenkonformation. Beim Übergang der Wannenform des Cycloheptatriens in ihr Spiegelbild muß ein gespannter, sehr wahrscheinlich ebener Übergangszustand durchlaufen werden, wie Molekülmodelle zeigen. Möglicherweise ist die Umwandlung des Monocyclus in den Bicyclus energetisch sogar etwas günstiger, da hier eine Einebnung der Kohlenstoffe C-1 bis C-6 genügt, während C-7, die Methylengruppe, über der Ebene bleibt. Die in diesem Übergangszustand schon zum Teil vorhandene Ringspannung des Cyclopropan (28 kcal/Mol) wird kompensiert durch die jetzt wirksam werdende Mesomerieenergie, die aus der cyclischen Konjugation des Triensystems resultiert.

Im achthgliedrigen Ring liegen die Verhältnisse anders. Während die Ringinversion des Cyclooctatetraens 14.7 kcal/Mol (72) beansprucht, erfordert die Valenzisomerisierung zum Bicyclo(4.2.0)octatrien-(2.4.7) $\Delta H^\ddagger = 27.4$ kcal/Mol (73). Vielleicht bietet das Cyclooctatrien-(1.3.5) als höheres Homologes des Cycloheptatriens einen noch passenderen Vergleich. Einer Inversionsbarriere von ca. 12 kcal/Mol, gemessen an 7.8-Dihalogen-Derivaten (74), steht eine solche von 26.6 kcal/Mol für die Tautomerisierung zum Bicyclo(4.2.0)octadien-(2.4) gegenüber (73). Auch im Übergangszustand der Tautomerisierung kommen die olefinischen C-Atome 1 und 6, über die Kette $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ verbunden, einander nicht so nahe, daß eine cyclische π -Konjugation wirksam wird. Hier sehen wir die Ursache für den gravierenden Unterschied in den Aktivierungsenthalpien der beiden formal so ähnlichen elektrocyclischen Prozesse.

Mit anderen Worten, nicht der Grundzustand des Cycloheptatriens ist durch diese Konjugation, auch Homoaromatizität (75) genannt, stabilisiert (76); die Hydrierungswärme (14) spricht ebenso dagegen, wie der Befund der ^{13}C -Kernresonanzspektroskopie (77). Vielmehr ist es der Übergangszustand der Norcaradien-Bildung, der von der Mesomerie eines Monohomobenzols profitiert. Daraus ergibt sich zusammenfassend folgendes Gesamtbild: Die Umwandlung des Monocyclus in den Bicyclus und der einen monocyclischen Wannenform in die andere sind zwei voneinander unabhängige Vorgänge.



5. Geschwindigkeitsvergleich einiger Cycloheptatrien-Derivate

a. 3.7.7-Trimethyl-2-phenyl-cycloheptatrien

Durch Substituenten wird sicher nicht nur, wie schon in der Einleitung erwähnt, die Lage des Cycloheptatrien-Norcaradien-Gleichgewichts beeinflusst, sondern auch dessen Aktivierungsschwelle. Das läßt sich am Beispiel des 3.7.7-Trimethyl-2-phenyl-cycloheptatriens prüfen.

Tabelle 11 Geschwindigkeitskonstanten und EYRING-Parameter der DIELS-ALDER-Reaktionen des 3.7.7-Trimethyl-2-phenyl-cycloheptatriens mit verschiedenen Dienophilen

Dienophil (Lösungsmittel)	$10^4 \cdot k_2$ l/Mol $\cdot$ sec	Temperatur $^{\circ}\text{C}$	$\Delta H^{\ddagger}$ kcal/Mol	$\Delta S^{\ddagger}$ Clausius
Maleinsäure- anhydrid (Dioxan) (63)	1.1	100	-	-
Tetracyan- äthylen (Tetrahydro- furan)	5.5	70	-	-
Azodicarbonsäure- methylimid (Essigester)	176 000	25	4.2	-39
	260 000	40		
Azodicarbonsäure- phenylimid (Essigester)	568 000	25	4.7	-35
	875 000	40		

Bei denselben Temperaturen ist die Addition an die reaktivsten Dienophile, Azo-dicarbonsäure-methylimid und -phenylimid, 30mal schneller als die an Cycloheptatrien selbst. Die Aktivierungsenthalpie liegt um weitere 1-2 kcal/Mol niedriger. Dies könnte auf eine höhere Gleichgewichts-Konzentration des bicyclischen Valenztautomeren zurückgehen; die Konjugation des Phenylkerns mit dem fast planen Butadiensystem, das in der Norcaradien-Form inkorporiert ist, würde die Begründung dafür bieten.

Auffallend langsam reagiert dagegen Tetracyanäthylen. Vielleicht kommt hier der erhöhte Raumbedarf des einzigen tetrasubstituierten Äthylens der Tab. 11 zur Geltung.

b. Cycloheptatrien-carbonsäureester

Die Methyl- und Äthylester der Cycloheptatrien-carbonsäure-(7) reagieren mit den beiden Azo-Dienophilen etwa 12mal schneller als Cycloheptatrien selbst (Tab. 7, 8). Auch die Aktivierungsenthalpien sind kleiner als bei letzterem. Hier könnte die Stabilisierung der Norcaradien-Form durch die elektronen-anziehende Estergruppe erfolgen. Auf die Energiesenkung der WALSH-Orbitale des dreigliedrigen Ringes durch solche Substituenten wurde schon oben hingewiesen (26).

Aus den Tabellen 7 und 8 ist ersichtlich, daß die 1-, 2- und 3-Carbonester der Cycloheptatrien-Reihe mit den beiden reaktivsten Dienophilen durchweg langsamer als Cycloheptatrien reagieren. Die Aktivierungsenthalpien von 6.1 bzw. 5-6 kcal/Mol bei Cycloheptatrien selbst wachsen auf 7.7-9.3 bzw. 7.9-9.5 kcal/Mol bei den genannten Carbonestern an. Die Carbonester-Funktion als elektronenziehender Substituent im Dien verlangsamt also die DIELS-ALDER-Addition ähnlich wie es ein Chlor-Substituent im Butadien tut (42).

IV. Versuche zum kinetischen Zwischenstufen-Nachweis bei tiefen Temperaturen

Da nun der Energieunterschied zwischen Cycloheptatrien und Norcaradien 4 kcal/Mol beträgt, bleiben für die Aktivierungsbarriere der DIELS-ALDER-Reaktion des letzteren mit den Azodicarbonsäure-imiden nur noch maximal 2 kcal/Mol. Die Chance, diesen Prozeß geschwindigkeitsmäßig mit einer intermolekularen Cycloaddition noch zu überholen, ist gering. Nur bei sehr tiefer Temperatur könnte sich vielleicht die Gleichgewichtseinstellung dermaßen verlangsamen, daß der gebildete Bicyclus sofort vom Dienophil abgefangen wird, d.h. daß nun die Nachlieferung des Norcaradiens geschwindigkeitsbestimmend wird.

A. Dilatometrie bei tiefer Temperatur

Eine gewisse Hoffnung auf den bis jetzt mißlungenen kinetischen Nachweis der Valenztautomerie scheint auf. Gelänge es, dilatometrische Geschwindigkeitsmessungen bei tiefen Temperaturen durchzuführen, so könnte man reaktivere Dienophile, wie sie in den beiden Azo-Dienophilen zur Verfügung stehen, einsetzen. Von der apparativen und versuchstechnischen Seite ist das nicht ganz einfach, denn das Dilatometer herkömmlicher Bauweise ist nicht mehr einsetzbar. Außerdem stellt die unabdingbare Forderung nach hoher Temperaturkonstanz (mindestens $\pm 0,01^\circ$) hohe Anforderungen an den Kryostaten und die Durchführung der Versuche.

Die Literatur beschreibt verschiedene Kryostaten-Typen (78). Da im Arbeitskreis eine Kältemaschine vorhanden war, wurde folgende Versuchsanordnung erprobt: Ein doppelwandiges Glas- bzw. Messinggefäß (letzteres mit Fenstern) enthielt eine Badflüssigkeit (zunächst eine Mischung vom Methylcyclohexan und Äthanol, dann Methanol allein), die von der Kühlsole dieser Kältemaschine umflossen wurde. In die Badflüssigkeit tauchte ein Temperatur-Feinmeßgerät, ein Thermometer, ein Glockenrührer und ein Dilatometer, von dem zwei verschiedene Typen eingesetzt wurden. Es war beabsichtigt, die bei -70° schon recht langsame Umsetzung dilatometrisch zu verfolgen. Zum einen jedoch wies die anfänglich benutzte Dilatometer-Konstruktion Unzulänglichkeiten auf, die später behoben werden konnten (siehe Versuchsteil); zum anderen war wegen der mangelhaften Durchmischung durch den Glockenrührer die geforderte Temperaturkonstanz nicht zu erreichen. Daher wurde die weitere Bearbeitung dieser Methode eingestellt.

B. Abstoppverfahren

1. Grundlagen

Eine weitere Möglichkeit der kinetischen Messungen sahen wir in einem Abstoppverfahren. Durch ein geeignetes Agens beseitigt man einen der beiden Reaktanden und bestimmt nun die Konzentration des anderen oder die des Reaktionsproduktes oder die des Produktes der Umsetzung des ersteren Reaktionspartners mit dem Abstoppmittel. Voraussetzung ist, daß dieses mit dem einen Partner sehr schnell reagiert, verglichen mit der zu messenden Umsetzung.

Bei der Reaktion des Cycloheptatriens oder seines Abkömmlings mit Azodicarbonsäure-methylimid bzw. Azodicarbonsäure-phenylimid (17a, b) wurde das letztere in steigendem Überschuß angewandt. Als Lösungsmittel wird Essigester verwendet, das einzige, das die geforderten Mengen an Azokörper auch bei tiefen Temperaturen in Lösung hält.

Unter diesen Bedingungen muß das Abstoppmittel sofort und quantitativ mit 17 reagieren. Es muß in Essigester gut löslich sein, darf aber mit dem Lösungsmittel nicht reagieren. Damit nicht genug! Man muß den Überschuß an Abstoppmittel, der im Interesse eines schnellen Abstoppens eingesetzt werden muß, auch auf einfache Weise beseitigen können, ebenso die bei der Umsetzung des Abstoppmittels mit 17 entstehenden Produkte. Diese dürfen wiederum nicht mit dem noch vorhandenen Cycloheptatrien reagieren.

Wenn alle diese Bedingungen erfüllt sind, muß man eine Möglichkeit suchen, das nach dem Abstoppen verbliebene Cycloheptatrien quantitativ zu erfassen. Diese ergab sich auf Grund der Überlegung, daß die Umsetzung der Cycloheptatriene mit den Azokörpern rasch und in hoher Ausbeute erfolgt.

Am Beispiel des Cycloheptatriens selbst wurde die Titration mit einer Maßlösung des Azodicarbonsäure-phenylimids erprobt. Sie gelang im Makro- und Mikromaß bei Verwendung von trockenem Toluol als Lösungsmittel; ihre Genauigkeit liegt bei beiden Arbeitsweisen innerhalb der normalen analytischen Fehlergrenzen.

2. Amine als Abstoppmittel

In Blindversuchen (ohne Cycloheptatrien) löste man den Azokörper in Essigester, fügte überschüssiges Amin zu, verdünnte mit Toluol, schüttelte einige Male mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser aus und trocknete die organische Phase mit Magnesium-sulfat. Da nach diesen Operationen die organische Phase gelbe bis orangefarbene Färbungen aufwies, kam eine Titration mit dem tiefroten Azo-Dienophil 17b nicht in Frage; der Endpunkt wird nämlich an der rosaroten Färbung der Lösung erkannt, die durch wenig überschüssigen Azokörper verursacht wird und über längere Zeit bestehen bleibt. n-Butylamin, Pyrrolidin, Piperidin und Triäthylamin erfüllen also die Forderung nach rascher Umsetzung mit 17b bei tiefen Temperaturen, sind aber wegen der Farbe der Nebenprodukte ungeeignet.

3. Hydroxylamine

Das gleiche gilt auch für verschiedene Hydroxylamine. Hydroxylamin selbst ist in Essigester unlöslich. N-Cyclohexyl-hydroxylamin reagierte wegen seiner geringen Löslichkeit bei tiefen Temperaturen zu langsam.

N-Methyl-hydroxylamin reagierte auch bei -70° sofort, auch war die organische Phase nach den Reinigungsoperationen farblos. Nach Zugabe von Cycloheptatrien fand man bei der Titration zu hohe Werte. Titrierte man in Abwesenheit von Cycloheptatrien, so stellte man einen Verbrauch von Azokörper-Maßlösung fest, was auf das Vorhandensein einer Verbindung (vermutlich Formaldoxim) in der organischen Phase hindeutet, die mit Azodicarbonsäure-phenylimid reagiert. Dies vereitelte eine quantitative Erfassung des Cycloheptatriens.

4. Hydrazine

Hydrazin selbst, auch sein Monohydrat, ist wenig löslich in Essigester. Günstiger sind Methyl-, Äthyl- oder n-Butylhydrazin. Aber wieder ergeben die Blindversuche ohne Cycloheptatrien beim Titrieren einen erheblichen Verbrauch an Azokörper-Maßlösung, der auf die Anwesenheit eines Produkts hinweist, der durch Oxydation des Hydrazins entstanden und bei der Titration nicht stabil gegenüber dem Azokörper ist. Die Stöchiometrie der Umsetzung von 17b mit n-Butylhydrazin erwies sich als komplex; 1 Molekül n-Butylhydrazin verbraucht ca. 2 Moleküle des Azokörpers.

Beim 1,2-Dimethylhydrazin beträgt dieses Verhältnis ungefähr 1 : 1; es wird wohl zum Azomethan oxydiert. Von diesem weiß man (79), daß es sich unter Säure-Katalyse in Formaldehyd-methylhydrazon umlagert. Auch hier verbrauchte nach der üblichen Ausschüttelprozedur die organische Phase Azokörper-Maßlösung, was wiederum zu hohe Cycloheptatrien-Werte vorspiegeln würde.

Phenylhydrazin reagierte sofort bei tiefen Temperaturen, aber die Produkte färbten die organische Phase orangerot, so daß die Titration nicht durchführbar war.

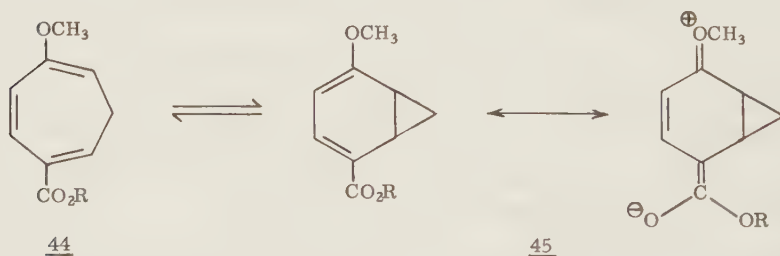
Es bestünde noch die Möglichkeit, nach dem Abstoppen statt der Titration eine gaschromatographische Analyse des Cycloheptatriens folgen zu lassen. Aber der zur Verfügung stehende Gaschromatograph war für die geringen Konzentrationen an Cycloheptatrien, wie sie hier auftraten, zu wenig empfindlich. Außerdem waren die Addukte einiger Cycloheptatrien-Derivate mit den Azo-Dienophilen nicht ausreichend thermostabil.

5. Sonstige Verbindungen

Die Verwendung weiterer Verbindungen scheiterte jeweils an einer oder mehreren der oben skizzierten Bedingungen. Hydroxylammonium-acetat und Acetaldoxim reagieren bei tiefen Temperaturen nicht, Acetonoxim und Benzhydroxamsäure viel zu langsam. Äthylmercaptan, selbst im großen Überschuß, setzt sich viel zu langsam um. Ausgesprochen schnell reagieren Natriumborant und Lithiumborant-monoätherat; das letztere konnte man sogar ohne vorheriges Lösen einsetzen. Auch war nach der Prozedur des Ausschüttelns jeweils die organische Schicht völlig farblos. Jedoch konstatierte man einen erheblichen Blindverbrauch an Azokörper-Maßlösung.

V. Anissäuremethylester und Diazoalkane

In der Einleitung war von der Stabilisierung des Bicyclus die Rede, die durch Konjugation von ungesättigten Systemen mit dem Cyclopropan-Ring, wie in den Spiro-Verbindungen 12 und 13, oder durch Substitution des 1,3-Dien-System mit konjugationsfähigen Gruppen, wie im Falle des 2.5.7-Triphenyl-norcaradiens, erfolgt. Ein besonders günstiges Beispiel für die letztere Möglichkeit sollte 5-Methoxy-cycloheptatrien-carbonsäure-(2) bzw. ihr Ester (44) bieten. In der Norcaradien-Form sollte die Methoxy-Gruppe mit der Carboxyl-Gruppe in mesomere Wechselwirkung treten.



Ein Weg zu 44 wäre die Umsetzung von Diazomethan mit Anissäuremethylester, einem der Homologisierung von Benzol mit Diazoalkanen (13, 80) analogen Verfahren. Anissäuremethylester wurde in Gegenwart von Kupfersalzen mit und ohne Lösungsmittel, im letzteren Falle in der Schmelze, mit Diazomethan behandelt. Es trat jedoch keinerlei Umsetzung des Diazomethans mit dem Ester ein; der letztere wurde quanti-

tativ zurückgewonnen. Gleiches gilt für den Versuch der photochemischen Umsetzung in verschiedenen Lösungsmitteln. Auch mit Diazoäthan gelang eine Reaktion nicht.

Vermutlich kann das bei der Photolyse von Diazomethan entstehende Methylen nicht mehr den Aromaten elektrophil angreifen, da der Einfluß der elektronenziehenden Estergruppe stärker ist als der des elektronenliefernden Methoxyls.

Die mit Kupfer(I)-salzen katalysierte Ringerweiterung von Aromaten zu Cycloheptatrienen verläuft über ein Kupfer-Carbenoid (80). Man fand, daß Aromaten mit elektronen-anziehenden Substituenten inaktiv sind (81).

EXPERIMENTELLER TEIL

I. Allgemeines

A. Physikalische Meßgeräte

Kernresonanzspektrometer A-60, Hersteller VARIAN; für alle Spektren (60 MHz) wurde Tetramethylsilan als innerer Standard verwendet.

Kernresonanzspektrometer HA-60 IL, Hersteller VARIAN für Entkopplungsversuche.

d = Dublett, t = Triplet, dt = Dublett von Triplets, usf.

Selbstregistrierendes UV-Spektrometer RPQ 20 C, Hersteller C. ZEISS.

IR-Spektralphotometer Modell 125, Hersteller PERKIN-ELMER, Überlingen.

IR-Spektrograph Modell III, Hersteller E. LEITZ.

Analytische Gaschromatographen, Fraktometer Typ 116, Hersteller PERKIN-ELMER, Überlingen, und Gaschromatograph der Firma PACKARD Instrument International S. A.; Ret. = Retentionszeit, FID = Flammenionisations-Detektor, AID = Argon-Ionisations-Detektor.

Lichtelektrisches Photometer ELKO II, Hersteller C. ZEISS.

Massenspektrometer MS 902 der Firma AEI, Manchester, Großbritannien.

MECHROLAB-Dampfdruck-Osmometer; Temperatur 37°.

B. Lösungsmittel

Lösungsmittel wurden nach den Vorschriften von BUNGE (82) und WEISSBERGER (83) gereinigt.

Für die kinetischen Messungen wurden Tetrahydrofuran, Acetonitril und Essigester rein benötigt. Bei der Reinigung von Tetrahydrofuran (84) ist es besser, statt Grignard-Reagens Kalium zu benutzen; kurz vor der Messung destillierte man es von diesem über eine Füllkörperkolonne ab. Käufliches Acetonitril wurde mit Magnesiumsulfat vgetrocknet, dann dreimal von Diphosphorpentoxid abdestilliert, schließlich von geglühtem Natriumcarbonat. Essigester ließ man unter gelegentlichem Umschütteln mit Kaliumcarbonat einige Std. stehen, dann eine Säule mit neutralem Aluminiumoxid (85) passieren, destillierte dreimal von Phosphorpentoxid, zuletzt von geglühtem Natriumcarbonat. Man kann aber auch nach der Behandlung mit neutralem Aluminiumoxid von Azodicarbonsäure-phenylimid abdestillieren.

C. Darstellung der Cycloheptatrien-Verbindungen

1. Cycloheptatrien

Das "Cycloheptatrien" von SHELL (86) wurde nach Trocknen mit Magnesiumsulfat über eine 30 cm lange Füllkörperkolonne bei Normaldruck destilliert. Man erthielt eine gelbe Flüssigkeit vom Sdp. 111-114⁰. Das Gaschromatogramm (Flexol, 3.8 m, 82⁰, H₂ 1.3 at, 4.2 l/Stde.) zeigte neben Cycloheptatrien (Ret. 21.7 Min.) und Toluol (19.2 Min.) drei weitere Substanzen in geringer Menge, die nicht identifiziert wurden (9.1; 12.9 und 14.7 Min.). Aus diesem Rohprodukt stellte man Tropylum-hexachlorophosphat und daraus Tropylum-tetrafluorborat her (87), das nach zweimaligem Umkristallisieren aus Acetonitril mit Natriumborarat in gaschromatographisch reines Cycloheptatrien (farblos, Sdp. 113-114⁰, Siliconöl XE-60 auf Kieselgur 3 m, 63⁰, H₂ 2.5 at, 2.7 l/Stde., Ret. 21.4 Min.) zurückverwandelt wurde (80). Solchermaßen gereinigtes Cycloheptatrien wurde für kinetische Messungen und für die Darstellung der Addukte benutzt.

2. Cycloheptatrien-carbonsäuren und ihre Ester

Die Stellungsangabe des Substituenten bezieht sich in der ganzen Arbeit auf das Cycloheptatrien-(1,3,5).

a. Cycloheptatrien-carbonsäure-(7)-ester (25)

Den Äthylester (25b) stellte man durch Photolyse des Diazoessigsäure-äthylesters (88) in Benzol (89) mittels einer Quecksilberdampflampe (90) in einem dafür konstruierten Kühlgefäß dar. Dieses besteht aus Pyrex-Glas, geformt wie ein Erlenmeyer mit einem runden Innenschacht in der Mitte, in dem das Kühlwasser von unten kommend die Lampe umströmt und am Hals des Gefäßes seitlich abströmt. Die zu bestrahlende Lösung befindet sich im "Erlenmeyer", der mit einer Mariotteschen Flasche zwecks Messung der Stickstoff-Entwicklung verbunden ist. Sdp. der farblosen, obstartig riechenden Flüssigkeit 50⁰/0.4 Torr, $n_D^{21} = 1.5010$; die Ausbeute lag bei 30%, Lit. (87): Sdp. 50-52⁰/0.1 Torr, $n_D^{20} = 1.5053$, Ausb. 30%.

NMR (ohne Lösungsmittel): 2-, 3-, 4- und 5-H als AA'BB'-System bei τ 3.35 und 3.73; die Auswertung (49) ergab $J_{34} = 10.0$, $J_{24} = 0.3$ und $J_{23} = 6.0$ Hz. Das m des B-Teils doppelt wegen $J_{12} = 9.0$ Hz; diese Kopplung und $J_{17} = 5.5$ Hz spalten H-1 und H-6 in dd auf.

H-7 bei τ 7.50 als tt ($J_{17} = 5.5$ und $J_{27} = 1.3$ Hz); Ester-Äthyl q τ 5.78 und t 8.78 mit $J = 7.0$ Hz. Siehe auch (91).

Pseudo-Singulett bei τ 2.77 und s τ 6.43, beide mit geringer Intensität, rühren von bei der Photolyse mitentstandenen Phenylessigsäure-äthylester her; Vergleich mit dem NMR des letzteren ohne Lösungsmittel: C_6H_5 Pseudo-s bei τ 2.77, CH_2 s τ 6.51, C_2H_5 q 6.01 und t 8.97 mit $J = 7.3$ Hz. Aus der Fläche des C_6H_5 -s bei τ 2.77 und dem Signal H-7 des Cycloheptatrien-carbonsäure-(7)-äthylesters bei 7.50 schließt man auf 3% Phenylessigsäure-äthylester. IR (Film): (53).

UV-Spektrum (Dioxan): $\lambda_{\max} = 250$ nm ($\epsilon = 3800$).

Dieser Ester wurde in Quantitäten von mehreren 100 g dargestellt, da er als Ausgangsmaterial zur Darstellung der drei Isomeren diente.

Den Cycloheptatrien-carbonsäure-(7)-methylester (25a) bereitete man analog 25b aus 44.0 g (0.44 Mol) Diazoessigsäure-methylester durch Bestrahlen in 2 l Benzol (thiophenfrei); farblose, obstartig riechende Flüssigkeit vom Sdp. $39.0-40.0^{\circ}/0.01$ Torr, Ausb. 20.5 g (31%). Lit. (87): Sdp. $50-53^{\circ}/0.2$ Torr, 35%. Das Gaschromatogramm (PACKARD, Säule Reoplex 1.5 m, 118° , Ar 59 ccm/Min., FID, Ret. 10.0 Min.) zeigte neben einer unbekannten Substanz (1%, 7.1 Min.) wieder Phenylessigsäure-methylester (3%, 13.6 Min.) und daneben Cycloheptatrien-carbonsäure-(3)-methylester (5%, 15.2 Min.); die Substanz war einige Monate alt und hatte sich zum geringen Teil schon umgelagert. Für kinetische Versuche wurde nur frisch bereiteter Ester eingesetzt.

Die nun folgenden drei Carbonsäuren wurden nach ALDER (53) dargestellt, aber unter etwas abgeänderten Temperaturen und Reaktionszeiten, um die jeweilige Säure isomerenfrei zu erhalten. Daher sei ihre Gewinnung näher beschrieben.

b. Cycloheptatrien-carbonsäure-(3) (35a)

Cycloheptatrien-carbonsäure-(7)-äthylester (25b) wurde im Bombenrohr 5 Stdn. auf 165° erhitzt. Durch sigmatrope 1,5-Wasserstoff-Verschiebung (wie beim 7-Deutero-cycloheptatrien und bei den Phenyl-cycloheptatrienen (92)) entsteht roher Cycloheptatrien-carbonsäure-(3)-äthylester (35c). Die weitere Aufarbeitung erfolgte nach (53), wobei man die Säure nach viermaligem Umkristallisieren aus Petroläther ($100-130^{\circ}$) in farblosen derben Spießen mit Schmp. $58.5-59.0^{\circ}$ (Lit.: 56°) erhielt.

IR (KBr): 1680 (Säure-Carbonyl), 1610, 1530 und 734/cm (cis-disubstit. Doppelbindung).

p-Brom-phenacylester: Farblose, verfilzte Nadelchen (Methanol), Schmp. 81.0-82.0° (Lit. (53): 80-81°).

S-Benzyl-isothiuroniumsalz: Farblose, verfilzte Brocken, Schmp. 150.0-151.0° (4mal aus Äthanol).

Den Methylester 35b bereitete man aus der Säure (27.3 g, 0.20 Mol) mit destilliertem äther. Diazomethan (93); Sdp. der farblosen Flüssigkeit 50.0-51.0°/0.5 Torr, Ausb. 23.9 g (80%). Lit. (87): Sdp. 102-104°/12 Torr, Ausb. 91-95%. Er war gaschromatographisch rein (PACKARD, SE-30 1.5 m, 98°, Ar 57 ccm/Min., FID, Ret. 5.1 Min.; Reoplex 1.5 m, 118°, Ar 59 ccm/Min., 16.1 Min.; SE-30 3%, 1.5 m, 103°, Ar 57 ccm/Min. 10.0 Min.; EGSSX 1.5 m, 126°, Ar 50 ccm/Min., 13.2 Min., jetzt AID; LAC 1.5 m, 126°, Ar 50 ccm/Min., 18.8 Min.).

NMR (Tetrachlorkohlenstoff): H-4 d τ 2.33 mit $J_{45} = 6.0$; H-5 3.66 dd, da es zusätzlich mit $J_{56} = 9.5$ Hz koppelt. H-6 dt 4.55, da es mit 7-CH₂ mit $J_{67} = 7.0$ Hz koppelt; 7-CH₂ t 7.71, $J_{17} = J_{67} = 7.0$ Hz. H-1 dt 4.35 mit $J_{12} = J_{56} = 9.5$ Hz; H-2 d 3.27 mit $J_{12} = 9.5$ Hz. Ester-CH₃ s 6.21. Siehe auch (91). IR (Film): (53).

Den Äthylester 35c bereitete man analog mit destilliertem, äther. Diazoäthan (93). Farblose Flüssigkeit, Sdp. 53.0-54.0°/0.2 Torr. Sie wurde zweimal destilliert. IR (Film): (53).

c. Cycloheptatrien-carbonsäure-(2) (32a)

Vom Äthylester 25b gelangte man über das Amid zur Säure 32a (89). Nach 5mal Umkristallisieren aus Petroläther (40-60°) blaßgelbe Schuppen vom Schmp. 70.0-71.0° (Lit.: 71°). IR (KBr): (53).

p-Brom-phenacylester: Blaßgelbe Nadelchen, Schmp. 100.0-101.0° (Methanol), Lit. (53): 102-103°.

Den Methylester 32b stellte man wiederum durch Verestern mit Diazomethan her. Farblose Flüssigkeit, Sdp. 38.0-40.0°/0.01 Torr. Lit. (89): 99-100°/10 Torr. Seine Reinheit wurde gaschromatographisch geprüft (PACKARD, FID, Reoplex 1.5 m, 118°, Ar 59 ccm/Min., Ret. 15.2 Min.; SE-30 3% 1.5 m, 103°, Ar 57 ccm/Min., 10.0 Min.; AID, EGSSX 1.5 m, 126°, Ar 50 ccm/Min., 10.8 Min.; LAC 1.5 m, 126°, Ar 50 ccm/Min., 13.9 Min.; Reoplex 3.0 m, 118°, 32.8 Min.).

NMR (Tetrachlorkohlenstoff): H-3 dd τ 2.84 mit $J_{35} = 0.8$, $J_{34} = 11.6$ Hz. H-4 dd 3.34, $J_{45} = 5.2$ Hz. H-5 ddd 3.81, $J_{56} = 9.2$ Hz; H-6 dt 4.60, $J_{67} = 6.8$ Hz und 7-CH₂ t 7.70 mit $J_{67} = J_{17} = 6.8$ Hz; H-1 t 3.56; OCH₃ s 6.30. Siehe auch (91). IR (Film): (53).

Den Äthylester 32c stellte man analog mit Diazoäthan her. Farblose Flüssigkeit, Sdp. 51.0-52.0°/0.2 Torr. IR (Film): (53).

d. Cycloheptatrien-carbonsäure-(1) (29a)

Der 7-Äthylester 25b wurde 11 Stdn. auf 200° erhitzt. Nach Aufarbeitung (53) erhielt man 29a in farblosen Nadeln vom Schmp. 63.0-63.5° (Lit. (53): 63°) nach mehrfachem Umkristallisieren aus Petroläther (100-130°). IR (KBr): (53).

p-Brom-phenacylester: Farblose, feine, verfilzte Nadelchen vom Schmp. 72.0-73.0° (Methanol), Lit. (53): 71-72°.

S-Benzyl-isothiuroniumsalz: Farblose, verfilzte Brocken vom Schmp. 157.0-158.0° (Äthanol).

Den Methylester 29b stellte man wiederum aus der Säure mittels Diazomethan her. Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 37.0-39.0°/0.01 Torr. Lit. (89): 106-107°/16 Torr. Er wies im Gaschromatogramm keine Verunreinigungen auf (PACKARD, FID, SE-30 1.5 m, 98°, Ar 57 ccm/Min., Ret. 4.2 Min.; SE-30 3% 1.5 m, 103°, Ar 57 ccm/Min., 8.5 Min.; AID, Apiezon 1.5 m, 126°, Ar 50 ccm/Min., 13.2 Min.; Reoplex 3 m, 118° 24.6 Min.).

NMR (Tetrachlorkohlenstoff): H-2 dd τ 2.81 mit $J_{23} = 4.8$ und $J_{24} = 1.4$ Hz; H-3 und H-4 bilden ein durch J_{24} und $J_{45} = 4.2$ Hz aufgespaltenes AB-System um 3.29 mit $J_{34} = 10.8$ Hz; man errechnet H-3 3.20 und H-4 3.38. H-5 ddd 3.75 mit $J_{35} = 1.8$ und $J_{56} = 9.2$ Hz. H-6 dt 4.45 mit $J_{67} = 7.0$ Hz; 7-CH₂ d 7.40. OCH₃ s 6.29. Siehe auch (91). IR (Film): (53).

3. 3.7.7-Trimethyl-2-phenyl-cycloheptatrien (39)

Aus Eucarvon (94) bereitete man 39 (57) als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 136.0 - 136.5°/11 Torr, die nach 4maligem Destillieren bei der gaschromatographischen Untersuchung keine Verunreinigungen aufwies (Carbowax-Dioleat 4000 3 m, 220°, H₂ 2.5 at, 4.5 l/Stde., Ret. 10.9 Min.; Siliconöl 2 m, 191°, H₂ 2.2 at, 7.0 l/Stde., 15.4 Min.; Polyäthylenglykol 20M auf Kieselgur 3 m, 218°, H₂ 2.4 at, 3.0 l/Stde., 14.4 Min.). $n_D^{20} = 1.5652$; Lit. (57): 1.5653. Sdp. 139-140°/12 Torr.

(W 2) 4.095 mg Substanz, 13.706 mg CO₂, 3.240 mg H₂O

C ₁₆ H ₁₈ (210.32)	Ber.	C	91.37	H	8.63
	Gef.	C	91.34	H	8.85
	Mol.-Gew. 212 (Benzol, 37°)				

IR (Film): 1605, 1490, 770, 705 (Phenyl), 720 (cis-disubstit. Doppelbindung), 1380, 1360, 1220 und 1195/cm (geminale Dimethyl-Gruppe). Die Doppelbindungs-Absorption im Bereich von 1600/cm fällt mit der des Phenylkerns zusammen.

UV (Dioxan): $\lambda_{\max}$ = 237 nm (ϵ = 14830).

D. Darstellung der Dienophile

Käufliches Maleinsäureanhydrid wurde aus dem 80°-Bad im Wasserstrahlvak. sublimiert. Schmp. 53.0-55.0°.

Tetracyanäthylen (95) erhielt man mit Kupfer-Pulver (96) aus dem Kaliumbromid-Komplex des Dibrom-malonsäure-dinitrils, diesen durch Bromierung in Gegenwart von Kaliumbromid des aus Cyan-essigsäure-äthylester über das Cyan-acetamid zugänglichen Malonsäure-dinitrils. Nach Umkristallisieren aus Chlorbenzol und mehrmaligem Sublimieren bei 130° (Bad)/10 Torr oder 110° (Bad)/1 Torr wurde es für kinetische Zwecke verwendet; Schmp. 200.0-201.0° (Lit. (95): 201-203°), farblose, derbe, verkrustete Spieße.

UV (Chloroform): $\lambda_{\max}$ = 266 nm (ϵ = 14 080), 276 (14 480); (Dioxan): 258 (10 370), 347 (1 330).

Dicyan-maleinimid (97) wurde zweimal aus Benzol umkristallisiert und 6 Stdn. bei Raumtemperatur und 0.01 Torr getrocknet.

UV (Dioxan): $\lambda_{\max}$ = 246 nm (ϵ = 12 190), 316 (850).

Azodicarbonsäure-phenylimid (17b) wurde bereits von STOLLÉ (98) aus dem Di-Silber-Salz des 4-Phenyl-urazols (99) durch Oxydation mit Jod erhalten. In Abwandlung dieser Methode wurden 10.0 g (56.4 mMol) 4-Phenyl-urazol in 450 ccm Wasser gelöst, mit 300 ccm einer pH 7-Pufferlösung (230 g 85proz. Phosphorsäure und 120 g Natriumhydroxid in 1 Ltr. Wasser) versetzt und mit 1.5 Ltr. Benzol überschichtet. Nach Zugabe von 5 ccm Brom schüttelte man 1 Min. durch und trennte sofort die benzol. Phase ab,

die mit Magnesiumsulfat getrocknet wurde. Am Rotationsverdampfer wurden Benzol und überschüss. Brom abgezogen. Man erhielt 7.80 g (79%) rohes 17b (4-Phenyl- Δ^1 -1.2.4-triazolin-dion-(3.5)). Nach der Sublimation bei 130-140° (Bad)/0.01 Torr verblieben 4.00 g (41%) des analysenreinen Produktes in glänzenden, karminroten Nadeln. Schmp. 167.0-168.0° (Zers.) nur dann, wenn man das Schmelzpunktsröhrchen in den vorgeheizten Schmelzpunktsapparat einbringt. Bei langsamem Erhitzen zeigt die Substanz keinen Schmp., sondern wird allmählich farblos.

(W 1) 3.011 mg Substanz, 6.107 mg CO₂, 0.768 mg H₂O
2.035 mg Substanz, 0.458 ccm N₂ bei 27° und 704 Torr

C ₈ H ₅ N ₃ O ₂ (175.15)	Ber.	C	54.86	H	2.88	N	23.99
	Gef.	C	55.35	H	2.85	N	23.72

IR (KBr): 1764, 1739 (Carbonyl), 1616, 1590, 1522, 1497, 1449, 722, 675 (Phenyl), 1020 und 913/cm (Urazol-Gerüst).

UV (Dioxan): $\lambda_{\max}$ = 526 nm (ϵ = 189), 218 (10 100), Schultern bei 303 (963) und 247 (2 020); (Essigester): 527 (176), 308 (716).

Massenspektrum (70 eV, 30°, Direkteinlaß), m/e (%): 175 (M⁺, 1), 119 (100), 91 (49), 77 (1), 64 (27), 51 (7), 39 (9).

Durch Abspaltung von N₂ und CO aus 17b entsteht Phenylisocyanat, das nochmals CO verliert. Das entstandene C₆H₅N spaltet wiederum HCN ab. Ein nur kleiner Teil von 17b verliert C₆H₅, das man auch im Spektrum nebst seinem Zerfall findet. Ein kleiner Peak bei m/e 177 (1) rührt von Spuren 4-Phenyl-urazol her.

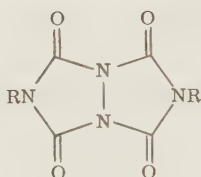
Für die kinetischen Versuche und die Darstellung der DIELS-ALDER-Addukte wurde die Substanz jeweils frisch sublimiert, wobei man zwischen Rohprodukt und Kühlfinger ein hartes Filterpapier (100) anbrachte und das Sublimat davon abhob. Das Rohprodukt hält sich viele Monate, wenn man es unter Feuchtigkeitsausschluß im Kühlschrank aufbewahrt.

Nach der Sublimation bleibt ein orangegelber Körper zurück, der mit Essigester ausgekocht und mit Äther gewaschen wurde; Schmp. nicht unter 360°. Die Substanz wurde dreimal aus Benzonitril umkristallisiert, wobei vor dem Absaugen mit vierfachem Volumen Äther verdünnt und 2 Stdn. aufbewahrt wurde. Zur Analyse trocknete man die farblosen, glänzenden Schuppen 3 Tage bei 150°/0.01 Torr.

(W 59) 5.534 mg Substanz, 12.147 mg CO₂, 1.600 mg H₂O
3.607 mg Substanz, 0.576 ccm N₂ bei 27° und 724 Torr

C ₁₆ H ₁₀ N ₄ O ₄ (322.29)	Ber.	C	59.63	H	3.13	N	17.38
	Gef.	C	59.90	H	3.24	N	17.31

Neben diesen analytischen Daten sprechen auch die spektralen dafür, daß es sich bei diesem Zersetzungsprodukt um Hydrazin-tetracarbonsäure-bis(phenylimid)(46b) handelt, denn man findet im IR (KBr) die für das Urazol-Gerüst typischen Banden, allerdings die der Carbonyl-Gruppen verschoben nach höheren Wellenzahlen: 1802, 1786, 1754 (Carbonyl), 1600, 1506, 1488, 1439, 722, 687 (Phenyl), 1024 und 1014/cm (Urazol-Gerüst).



46

a: R = CH₃, b: R = C₆H₅

NMR (Hexadeutero-dimethylsulfoxid, 130°): C₆H₅ Pseudo-s τ 2.47.

Massenspektrum (70 eV, 180°, Direkteinlaß), m/e (%): 322 (M⁺, 50), 203 (1), 175 (1), 161 (1), 146 (3), 119 (100), 91 (10), 77 (3), 64 (5), 51 (2), 39 (2). Für die Stabilität der Verbindung spricht der intensive Molekülpeak. Nach Abspaltung von Phenylisocyanat und CO verläuft der Weiterzerfall wie bei 17b. Der Peak bei m/e 161 (1) ist das doppelt ionisierte Moleküllion.

Die schon früher (98), jedoch ohne Strukturbeweis beschriebene Substanz wurde von BRUNN (101) auf anderem Wege synthetisiert.

Azodicarbonsäure-methylimid (17a) (102) stellte man auch durch Oxidation von 4-Methyl-urazol (103) mit Bromwasser dar. 10.0 g (87.0 mMol) 4-Methyl-urazol wurden in 200 ccm Wasser gelöst, 100 ccm der schon erwähnten Pufferlösung zugegeben und dann 500 ccm Benzol. Nach Versetzen mit 5 ccm Brom wurde 30-60 Sek. geschüttelt, die benzol. Schicht sofort abgetrennt und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Benzols am Rotationsverdampfer erhielt man 2.30 g (23%) rohes 17a (4-Methyl-Δ¹-1.2.4-triazolin-dion-(3.5)). Bei späteren Ansätzen gelang es, die Ausbeute bis zu 50% zu steigern. Für präparative Zwecke ist es genügend rein. Zur Analyse und für die

kinetischen Messungen wurde bei 60-70⁰/0,01 Torr (oder auch unter Normaldruck bei 80-90⁰) sublimiert. Lange, hellviolettrote Nadeln vom Schmp. 104,0-105,0⁰ (Zers.).

(W 12) 4.340 mg Substanz, 5.111 mg CO₂, 1.020 mg H₂O

2.037 mg Substanz, 0.684 ccm N₂ bei 26⁰ und 727 Torr

C ₃ H ₃ N ₃ O ₂ (113.08)	Ber.	C	31.87	H	2.67	N	37.16
	Gef.	C	32.14	H	2.63	N	36.67

NMR (Deutero-chloroform): CH₃ s τ 6.75.

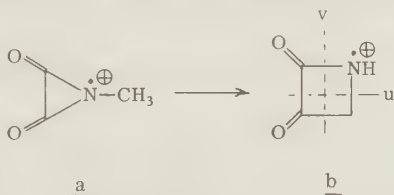
IR (KBr): 1783, 1739, 1724 (Carbonyl), 1536 (Azogruppe), 1500 und 1024/cm (Urazol-Gerüst).

Raman: 1540/cm (Azogruppe).

UV (Essigester): λ_{max} = 529 nm (ε = 184), 286 (2 120), Schulter 550 (143).

Massenspektrum (70 eV, 115⁰, heizbarer Einlaß, m/e (%): 85 (1), 84 (1), 70 (8), 57 (100), 56 (46), 55 (4), 54 (15), 53 (22), 44 (22), 43 (44), 42 (17), 29 (27).

Bei dieser Temperatur ist 17a schon so instabil, daß man keinen Molekülpeak mehr sieht, sondern gleich den um N₂ ärmeren Rest. Dieses Ion kann vielleicht die Struktur a besitzen und sich in Ion b umlagern. Spaltung des letzteren



nach u erklärt die Ionen bei m/e 42 und 43, nach v die bei m/e 56 und 29. Die Abspaltung von H bzw. CH₃ bildet die Ionen bei m/e 84 und 70. Verliert das Molekülion N₂ und CO, so hat man bei m/e 57 das Methylisocyanat. Die noch aufgeführten Bruchstücke sind nur mit tiefergreifenden Umlagerungen zu deuten, die aber zu spekulativ sind und daher nicht besprochen werden sollen. Ein kleiner Peak bei m/e 115 (1) rührt von Spuren 4-Methyl-urazol her.

Für die Stabilität der Verbindung gilt das gleiche wie für 17b. Mit Wasser reagiert es jedoch rasch, was die Ausbeute bei der Darstellung begrenzt. Der Rückstand nach der Sublimation ist Hydrazin-tetracarbonsäure-bis(methylimid) (46a); aus Methanol farblose, flache Nadeln vom Schmp. 298,0-300,0⁰. Zur Analyse wurde 3 Tage bei 130⁰/0,01 Torr getrocknet.

(W 62) 6.896 mg Substanz, 9.232 mg CO₂, 1.870 mg H₂O
2.550 mg Substanz, 0.660 ccm N₂ bei 24⁰ und 730 Torr

C ₆ H ₆ N ₄ O ₄ (198.14)	Ber.	C	36.37	H	3.05	N	28.28
	Gef.	C	36.54	H	3.03	N	28.57
Mol.-Gew. 200 (Aceton, 37 ⁰)							

NMR (Hexadeutero-aceton): CH₃ s τ 6.91

IR (KBr): 1805, 1773, 1754 (Carbonyl), 1435 und 1085/cm (Urazol-Gerüst).

Massenspektrum (70 eV, 120⁰, Direkteinlaß), m/e (%): 198 (M⁺, 100), 141 (76), 113 (1), 85 (12), 84 (100), 70 (33), 57 (19), 56 (58), 55 (2), 54 (1), 53 (1), 44 (4), 43 (4), 42 (6), 29 (12).

Auch 46a ist sehr stabil. Nach Abspaltung von Methylisocyanat und CO hat man dasselbe Spektrum wie bei 17a.

E. Sonstige Verbindungen

Zum Vergleich der Spektren wurden einige Urazole nach bekannten Literaturangaben dargestellt, ebenso der Anissäure-methylester für die Versuche zur Ringhomologisierung.

Urazol (104), aus Äthanol farblose Spieße mit Schmp. 249.0-250.0⁰ (Lit. (104): 249-250⁰).

IR (KBr): 3250, 3150, 3010, 2750 (NH assoziiert), 1789, 1700 (Carbonyl bzw. Amidbande I), 1456 (Amidbande II) und 1041/cm (Urazol-Gerüst).

1.2-Dimethyl-4-phenyl-urazol: 2.29 g (9.12 mMol) 1-Äthoxycarbonyl-1.2-dimethyl-4-phenyl-semicarbazid (51) wurden in 80 ccm Tetralin mit 0.50 g (2.70 mMol) Tri-n-butylamin 7 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abziehen des Lösungsmittels i.Vak. erhielt man 1.36 g (73%) 1.2-Dimethyl-4-phenyl-urazol als Rohprodukt mit Schmp. 110.0-116.0⁰. Nach dreimaligem Umkrist. aus Methanol/Wasser schmolzen die farblosen, länglichen Tafeln bei 125.0-125.5⁰. Zur Analyse trocknete man sie 15 Stdn. bei 90⁰/0.01 Torr.

(W 102) 4.080 mg Substanz, 8.761 mg CO₂, 1.980 mg H₂O
1.464 mg Substanz, 0.273 ccm N₂ bei 25⁰ und 723 Torr

C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₂ (205.22)	Ber.	C	58.53	H	5.40	N	20.48
	Gef.	C	58.60	H	5.43	N	20.32

NMR (Deutero-chloroform): Phenyl m τ 2.30-2.69, Methyl s τ 6.77.

IR (KBr): 1773, 1718, 1698, 1253, 1009 (Urazol), 1595, 1497, 760 und 690/cm (Phenyl).

Massenspektrum (70 eV, 45°, Direkteinlaß), m/e (%): 205 (M^+ , 91), 190 (2), 148 (1), 119 (22), 91 (7), 77 (3), 64 (7), 58 (26), 43 (100), 39 (4).

Die Verbindung spaltet wieder wie üblich nacheinander Phenylisocyanat und CO ab. Eine weitere Möglichkeit besteht in der zweimaligen Abtrennung von Methylisocyanat unter Bildung von C_6H_5N , das dann HCN verliert. Daneben beobachtet man noch den Phenyl-Zerfall. Außerdem kann dieses Urazol nach Abspaltung einer Methylgruppe wieder Phenylisocyanat und CO abspalten. Vermutlich verbleibt als Rest CH_3N_2 , der dem Ion m/e = 43, das mit großer Intensität vorhanden ist, entspricht.

Anissäuremethylester (105), aus Methanol, Schmp. 48.0-49.0° (Lit. (106): 46°. Gaschromatographisch wurde keine Verunreinigung festgestellt (Carbowax-dioleat 4000 3 m, 197°, H_2 1.7 at, 4.3 l/Stde., Ret. 11.5 Min.; Carbowax-dioleat 3 m, 218, H_2 2.5 at, 4.1 l/Stde., 19.6 Min.).

IR (KBr): 1725 (Carbonyl), 1625, 1600, 1520, 1444, 855 (Phenyl), 1290 und 1120/cm (Ester).

F. Abstopppmittel

1. Amine

Nach 1stdg. Rückflußkochen über Kaliumhydroxid wurde über eine Vigreux-Kolonne destilliert. Siedepunkte: n-Butylamin, 75.0-76.0°; Pyrrolidin, 84.0-85.0°; Piperidin 103.0-104.0°.

Triäthylamin, Reinigung (106).

2. Hydroxylamine

Hydroxylamin wurde aus methanol. Lösung, die man nach der Umsetzung des Hydrochlorids mit Natriummethylat in Methanol erhielt, ausgefroren (107).

Im Anschluß an die gleichartige Freisetzung (108) des N-Methyl-hydroxylamins aus seinem Hydrochlorid wurde destilliert und aus Essigester umkristallisiert; Schmp. der farblosen, langen Fasern 40.0-41.0° (Lit. (108): 42°). Die Ausbeute war wegen der Flüchtigkeit meist niedrig und sank bei Überschuß an Methylat auf Null.

Das Hydrochlorid erhielt man durch Spaltung des N-Methyl-C-phenyl-nitrons mit Salzsäure. Dieses Nitron wiederum gewann man auf zwei Wegen: Reduktion von Nitromethan mit Zink/Ammoniumchlorid (109) und Umsetzung in situ mit Benzaldehyd zum Nitron (110). Zum anderen stellte man aus Natriumnitrit und Natriumbisulfid das Trikaliumsalz der Hydroxylamin-trisulfonsäure dar und durch saure Hydrolyse das Dikaliumsalz der Hydroxylamin-isodisulfonsäure (111), das mit Dimethylsulfat methyliert wurde (110). Nach Hydrolyse und Umsetzung mit Benzaldehyd gelangte man wieder zum N-Methyl-C-phenyl-nitron.

N-Cyclohexyl-hydroxylamin (112): farblose Nadeln nach Umkristallisieren aus Essigester mit Schmp. 139.0-140.0° (Lit. (112): 140-141°).

3. Hydrazine

Hydrazin befreite man mit Natriumhydroxid von Wasser (113).

Phenylhydrazin destillierte man jeweils kurz vor den Abstopppversuchen: Sdp. 126.0-127.0°/19 Torr.

Methylhydrazin setzte man aus seinem Sulfat frei (114). Sdp. 85.0-86.0° (Lit. (112): 87°).

Die Darstellung des Äthylhydrazins erfolgte aus Äthylamin und Hydroxylamin-O-sulfonsäure (115). Man isolierte das Hydrazin zunächst als seine Benzal-Verbindung und spaltete diese mit Oxalsäure. Aus dem neutralen Oxalat, aus Äthanol farblose, verfilzte Nadeln vom Schmp. 168.0-168.5° (Lit. (116): 170-171°), wurde mit Natriumhydroxid und wenig Wasser das Hydrazin freigesetzt. Sdp. 98.5-99.5° (Lit. (117): 99.5°).

Analog bereitete man aus n-Butylamin das neutrale Oxalat des n-Butylhydrazins, aus Äthanol farblose, verfilzte Nadeln vom Schmp. 164.0-164.5° (Lit. (116): 165°). Daraus setzte man das Hydrazin frei, Sdp. 52.0-53.0°/20 Torr (Lit. (118); Sdp. 141-142°).

1,2-Dimethylhydrazin setzte man mit Kaliumhydroxid aus seinem Dihydrochlorid (119) frei, Sdp. 81.0-82.0° (Lit. (120): 81°).

4. Verschiedene Abstopppmittel

Hydroxylammonium-acetat, farblose Prismen (Äthanol), Schmp. 86.0-86.5° (Lit. (121): 87-88°).

Acetaldoxim, nach Umlösen aus Äther farblose Nadeln mit Schmp. 45.0-46.0° (Lit. (122): 47°).

Acetonoxim, nach Umlösen aus Äther farblose Nadeln mit Schmp. 58,0-59,0° (Lit. (123): 59-60°).

Benzhydroxamsäure, aus Äthanol farblose Nadeln mit Schmp. 122,5-123,5° (Lit. (124): 124°).

Äthylmercaptan, farblose Flüssigkeit mit Sdp. 35,0-36,0° (Lit. (125): 36-37°).

II. DIELS-ALDER-Addukte

A. Addukte mit Butadien-(1.3)

1. Azodicarbonsäure-methylimid (17a)

8-Methyl-1.6.8-triaza-cyclo[4.3.0]nonen-(3)-dion-(7.9) (23a): Zur gekühlten Lösung von Butadien-(1.3) in 10 ccm Essigester gab man 2.00 g (17,7 mMol) 17a in 25 ccm Essigester, worauf Entfärbung stattfand. 1.68 g des Addukts 23a fielen aus, während man aus der Mutterlauge nach Abziehen des Lösungsmittels i.Vak. und Digerieren mit Petroläther (60-70°) weitere 0.98 g erhielt, zusammen 2.66 g (90%). Aus dem bei 153,0-154,0° schmelzenden Rohprodukt erhielt man nach dreimaligem Umkristallisieren aus Methanol farblose, feine Nadeln vom Schmp. 154,5-155,5°. Zur Analyse wurde 4 Tage bei Raumtemp./0.01 Torr getrocknet.

(W 35) 3.502 mg Substanz, 6.450 mg CO₂, 1.720 mg H₂O

1.561 mg Substanz, 0.365 ccm N₂ bei 25° und 718 Torr

C ₇ H ₉ N ₃ O ₂ (167.17)	Ber.	C	50.29	H	5.43	N	25.14
	Gef.	C	50.26	H	5.49	N	25.30

NMR (Deutero-chloroform): 2 Vinyl-H m τ 3.96-4.09, 2 CH₂ m τ 5.84-5.94, beide scharf; N-CH₃ s τ 6.90.

IR (KBr): 1764, 1751, 1721, 1701, 1456, 1202, 1030 (Urazol), 1656 und 698/cm (cis-disubst. Doppelbindung), siehe Abb. 4a.

Das Addukt nahm bei der katalytischen Hydrierung 1 Mol Wasserstoff auf. Man erhielt das 8-Methyl-1.6.8-triaza-bicyclo[4.3.0]nonan-dion-(7.9): Die Lösung von 0.50 g (2.99 mMol) 23a in 80 ccm Essigester wurde in Gegenwart von 30 mg 10proz. Palladium/Aktivkohle (126) bei Raumtemp. 2 Stdn. mit Wasserstoff geschüttelt. Nach Aufnahme von 79.0 ccm (67.0 ccm unter Normalbedingungen, 3.00 mMol) filtrierte man vom Katalysator und brachte i.Vak. zur Trockne: 0.48 g (95%) mit Schmp. 78,0-79,0° nach Digerieren mit Petroläther (40-60°). Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Petroläther (60-70°) erhielt man das Dihydro-Addukt in farblosen, flachen Nadeln mit Schmp. 81,5-82,0°. Zur Analyse sublimierte man sie bei 80° (Bad)/10 Torr.

(W 92) 4.400 mg Substanz, 8.055 mg CO₂, 2.560 mg H₂O

2.318 mg Substanz, 0.529 ccm N₂ bei 26° und 730 Torr

C₇H₁₁N₃O₂ (169.19) Ber. C 49.70 H 6.55 N 25.02

Gef. C 49.96 H 6.51 N 24.84

NMR (Deutero-chloroform): 2 N-CH₂ m τ 6.31-6.57, 2 C-CH₂ m τ 8.02-8.30, N-CH₃ s τ 6.92.

IR (KBr): 1764, 1718, 1712, 1704, 1689, 1471, 1244 und 1028/cm (Urazol).

2. Azodicarbonsäure-phenylimid (17b)

8-Phenyl-1.6.8-triaza-bicyclo[4.3.0]nonen-(3)-dion-(7.9) (23b) (17): Zur gekühlten Lösung von Butadien-(1.3) in 10 ccm Essigester gab man 2.00 g (11.40 mMol) 17b in 25 ccm Essigester; sofortige Entfärbung. 1.86 g 23b fielen aus; aus dem Mutterlaugen-Rückstand erhielt man mit Petroläther (60-70°) weitere 0.73 g, zusammen 2.59 g (99%). Aus Methanol farblose Blättchen mit Schmp. 160.5-161.0° (Lit. (17): 157-159°).

NMR (Deutero-chloroform): C₆H₅ m τ 2.36-2.69, 2 Olefin-H m τ 4.04-4.16, 2 CH₂ m τ 5.83-5.93.

IR (KBr): 1770, 1718, 1695, 1493, 1264, 1020 (Urazol, 1595, 758 (Phenyl) und 692/cm (Phenyl und cis-disubst. Doppelbindung).

Auch hier wurde katalytisch hydriert zu 8-Phenyl-1.6.8-triaza-bicyclo[4.3.0]nonan-dion-(7.9): 0.50 g (2.18 mMol) 23b wurden in 120 ccm Essigester mit 30 mg Palladium/Aktivkohle 2 Stdn. bei Raumtemp. mit Wasserstoff geschüttelt, dessen Verbrauch 57.4 ccm (48.7 ccm unter Normalbedingungen, 2.17 mMol) betrug. Die filtrierte Lösung wurde i. Vak. zur Trockne gebracht, in wenig Essigester gelöst und mit Petroläther (40-60°) versetzt: 0.45 g des Dihydro-Addukts (90%) mit Schmp. 138-138.5°. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Essigester/Petroläther (60-70°) schmolzen die farblosen, dünnen Blättchen bei 138.5-139.5°. Zur Analyse wurde 2 Tage bei 90°/0.01 Torr getrocknet.

(W 93) 4.012 mg Substanz, 9.179 mg CO₂, 2.010 mg H₂O

2.700 mg Substanz, 0.454 ccm N₂ bei 26° und 722 Torr

C₁₂H₁₃N₃O₂ (231.25) Ber. C 62.33 H 5.67 N 18.17

Gef. C 62.44 H 5.61 N 18.24

NMR (Deutero-chloroform): C_6H_5 m τ 2.33-2.69, 2 $N-CH_2$ m τ 6.22-6.54, 2 $C-CH_2$ m τ 7.98-8.36.

IR (KBr): 1767, 1718, 1701, 1495, 1255, 1020 (Urazol), 1595, 758 und 692/cm (Phenyl).

Diese Verbindung wurde von ZINNER und DEUCKER (127) auf anderem Wege dargestellt (Schmp. 142-142°).

B. Addukte mit Cyclohexadien-(1.3)

1. Maleinsäureanhydrid

endo,cis-Bicyclo[2.2.2]octen-(2)-dicarbonsäure-(5.6)-anhydrid (19) (128):

Ausbeute 98% farblose Nadeln aus Essigester/Petroläther (60-70°) mit Schmp. 145.5-146.0° (Lit. (128): Ausb. 100%, Schmp. 147°).

NMR (Deutero-chloroform): Die Protonen H_A , H_B , H_C , H_D und H_E , H_F , H_J , H_K bilden zusammen jeweils ein AA'BB'-System und H_E , H_F , H_G , H_H ein AA'XX'-System, von denen nur das letztere ausgewertet werden konnte.

H_G, H_H	τ 3.53-3.83	m	$J_{GH} = 8.5$ Hz
H_E, H_F	6.63-6.93	m	$J_{EG} = J_{FH} = 6.5$
H_J, H_K	6.73-6.93	m	$J_{EH} = J_{FG} = 1.4$
H_A, H_B, H_C, H_D	8.12-8.83	m	

IR (KBr): 1869, 1848, 1872, 1779, 1770, 1241, 1222, 1208 (Dicarbonsäureanhydrid), 730 und 685/cm (cis-disubst. Doppelbindung).

2. Tetracyanäthylen

5.5.6.6-Tetracyan-bicyclo[2.2.2]octen-(2) (21) (129):

Ausbeute 94%, farblose, verkrustete Blättchen mit Schmp. 265.0-266.0° (Zers.), aus Essigester/Äther (Lit. (129): Ausb. 94%, Schmp. über 300°).

NMR (Hexadeutero-dimethylsulfoxid): H_A , H_B , H_C , H_D bilden zusammen ein AA'BB'-System und H_E , H_F , H_G , H_H ein AA'XX'-System, von denen nur das letztere ausgewertet werden konnte.

H_G, H_H	τ 3.15-3.46	m	$J_{GH} = 8.4 \text{ Hz}$
H_E, H_F	5.97-6.33	m	$J_{EG} = J_{FH} = 6.8$
H_A, H_B, H_C, H_D	7.77-8.69	m	$J_{EH} = J_{FG} = 1.0$ $J_{ED} = J_{AE} = 1.6$

IR (KBr): 2242 (Nitril-Gruppen), 1621 und 731/cm (cis-disubst. Doppelbindung).

Die alkalische Verseifung des Adduktes, die die Tetracarbonsäure ergeben sollte, führte auch nur zum Bis(carbonsäure-imid), das früher schon durch saure Hydrolyse erhalten wurde (129). 1.04 g (5.00 mMol) des Adduktes wurden in einer Lösung von 1.75 g (31.20 mMol) Kaliumhydroxid in 10 ccm Äthylenglykol 9 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen wurde mit 25 ccm Wasser versetzt und mit verdünnter Schwefelsäure (5 ccm konz. Schwefelsäure in 32 ccm Wasser) angesäuert. Das Verseifungsprodukt wurde mit Essigester extrahiert und der Extrakt mit Wasser gewaschen. Dieser wurde mit verdünnter Kalilauge (6 g Kaliumhydroxid in 50 ccm Wasser) ausgeschüttelt. Nach Waschen der wäßrigen Phase mit Äther wurde das Produkt mit verdünnter Salzsäure (15 ccm konz. Salzsäure in 35 ccm Wasser) ausgefällt. Es wurde abgesaugt und mit Wasser, Methanol und Äther gewaschen. Ausbeute 0.60 g (2.44 mMol, 48.8%). Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Dioxan/Äther erhielt man farblose, derbe Blättchen, die bis 360° keinen Schmp. zeigten (Lit. (129): Schmp. nicht unter 300°). Zur Analyse wurden sie 2 Tage bei 120°/0.01 Torr getrocknet.

(W 45) 3.003 mg Substanz, 6.447 mg CO₂, 1.180 mg H₂O
3.282 mg Substanz, 0.343 ccm N₂ bei 26° und 707 Torr

C₁₂H₁₀N₂O₄ (246.22) Ber. C 58.54 H 4.10 N 11.38
Gef. C 58.59 H 4.40 N 11.10

NMR (Hexadeutero-dimethylsulfoxid): H_A, H_B, H_C, H_D bilden zusammen ein AA'BB'-System und H_E, H_F, H_G, H_H ein AA'XX'-System, von denen nur das letztere ausgewertet werden konnte.

H_G, H_H	τ 3.54-3.85	m	$J_{GH} = 8.5 \text{ Hz}$
H_E, H_F	6.56-6.89	m	$J_{EG} = J_{FH} = 6.5$
H_A, H_B, H_C, H_D	8.30-8.89	m	$J_{EH} = J_{FG} = 1.5$

IR (KBr): 3390, 3195 (Imid-NH), 1800, 1761, 1739, 1730, 1233 (Imid), 755 und 686/cm (cis-disubst. Doppelbindung).

3. Azodicarbonsäure-methylimid (17 a)

5.8-Dihydro-5.8-äthano-2-methyl-s-triazolo(1.2-a)(2H)pyridazin-dion-(1.3) (5.6-Diaza-bicyclo[2,2,2]octen-(2)-dicarbonsäure-(5.6)-methylimid) (22a): 3.20 g (28.3 mMol) wurden in 25 ccm Essigester gelöst und mit 2.50 g (31.2 mMol) Cyclohexadien-(1.3) (130) bei Raumtemperatur versetzt; die Lösung entfärbte sich sofort. Nach Abziehen des Lösungsmittels i.Vak. wurde mit Petroläther (60-70°)/Äther digeriert und abgesaugt: 5.44 g (99%) 22a mit Schmp. 101.5-102.5°. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Essigester/Petroläther (60-70°) schmolzen die farblosen, verfilzten Nadeln bei 102.5-103.5°. Zur Analyse wurde 4 Tage bei Raumtemp./0.01 Torr getrocknet.

(W 34) 4.002 mg Substanz, 8.260 mg CO₂, 2.130 mg H₂O

2.213 mg Substanz, 0.446 ccm N₂ bei 26° und 715 Torr

C₉H₁₁N₃O₂ (193.21) Ber. C 55.95 H 5.74 N 21.75

Gef. C 55.87 H 5.81 N 21.64

NMR (Deutero-chloroform): H_A, H_B, H_C, H_D bilden ein AA'BB'-System und H_E, H_F, H_G, H_H ein AA'XX'-System, von denen nur das letztere ausgewertet werden konnte.

H _G , H _H	τ 3.39-3.68	m	J _{GH} = 8.5 Hz
H _E , H _F	5.00-5.26	m	J _{EG} = J _{FH} = 5.6
N-Methyl	7.01	s	J _{EH} = J _{FG} = 1.8
H _A , H _B , H _C , H _D	7.58-8.54	m	

IR (KBr): 1770, 1718, 1704, 1464, 1203, 1021 (Urazol), 1603, 734 und 700/cm (cis-disubst. Doppelbindung).

Die katalytische Hydrierung von 22a lieferte 5.6.7.8-Tetrahydro-5.8-äthano-2-methyl-s-triazolo[1.2-a](2H)-pyridazin-dion-(1.3) (5.6-Diaza-bicyclo[2.2.2]octan-dicarbonsäure-(5.6)-methylimid)(47a): 0.50 g (2.60 mMol) 22a wurden in 60 ccm Essigester in Gegenwart von 30 mg des Hydrierungskatalysators mit Wasserstoff 2 Stdn. geschüttelt; 2.58 mMol wurden aufgenommen. Aus Essigester/Petroläther (60-70°) erhielt man 0.24 g (48%) des Dihydro-Adduktes 47a mit Schmp. 86.0-87.0° und 92.5-93.5°.

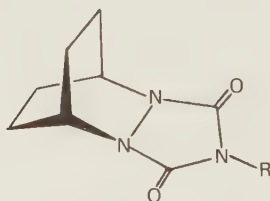
Man beobachtet den zweiten Schmp. dann, wenn man die Schmelze erstarren läßt und erneut den Schmp. bestimmt. Nach erneutem Umkristallisieren schmolzen die farblosen, verfilzten Nadelchen von 89,0-89,5° und 93,0-93,5°. Der Mutterluagen-Rückstand gab mit Petroläther (40-60°) weitere 0,23 g (46%), zusammen 94 %.

Zur Analyse wurde 40 Tage bei Raumtemp./0,01 Torr getrocknet.

(W 94) 4.785 mg Substanz, 9.733 mg CO₂, 2.830 mg H₂O

1.465 mg Substanz, 0.293 ccm N₂ bei 25° und 725 Torr

C ₉ H ₁₃ N ₃ O ₂ (195.22)	Ber.	C	55.37	H	6.71	N	21.52
	Gef.	C	55.51	H	6.62	N	21.85



47

a: R = CH₃, b: R = C₆H₅

NMR (Deutero-chloroform): Bei τ 5.56-5.74 finden sich die Brückenkopf-Protonen als m; N-CH₃ s τ 6.91, übrige Methylen-Protonen m τ 7.80-8.34.

IR (KBr): 1767, 1757, 1709, 1695, 1464, 1213 und 1022/cm (Urazol).

4. Azodicarbonsäure-phenylimid (17b)

5,8-Dihydro-5,8-äthano-2-phenyl-s-triazolo[1.2-a](2H)pyridazin-dion-(1.3) (5,6-Diaza-bicyclo[2.2.2]octen-(2)-dicarbonsäure-(5,6)-phenylimid) (22b) (131): Zur Lösung von 1.75 g (10.0 mMol) 17b in 25 ccm Essigester gab man bei Raumtemp. 0.90 g (11.3 mMol) Cyclohexadien-(1.3). Die Lösung entfärbte sich sofort und es fielen 2.51 g (98%) 22b mit Schmp. 169.0-170.0° aus. Aus Methanol farblose Brocken mit Schmp. 169,5-170,5° (Lit. (131): Ausb. 73%, Schmp. 172-174°).

NMR (Deutero-chloroform): H_A, H_B, H_C, H_D bilden zusammen ein $AA'BB'$ -System und H_E, H_F, H_G, H_H ein $AA'XX'$ -System, von denen nur das letztere ausgewertet werden konnte.

N-Phenyl	τ 2.56	Pseudo-s	$J_{GH} = 8.4 \text{ Hz}$
H_G, H_H	3.38-3.67	m	$J_{EG} = J_{FH} = 5.6$
H_E, H_F	4.92-5.23	m	$J_{EH} = J_{FG} = 1.6$
H_A, H_B, H_C, H_D	7.63-8.63	m	

IR (KBr): 1761, 1718, 1701, 1493, 1242, 1020 (Urazol), 1592, 765, 688 (Phenyl), 732 und 696/cm (cis-disubst. Doppelbindung).

Massenspektrum (70 eV, 60°, Direkteinlaß), m/e (%): 255 (M^+ , 79), 227 (29), 177 (43), 136 (1), 119 (32), 108 (1), 91 (7), 80 (100), 79 (42), 78 (7), 77 (9), 65 (3), 64 (5), 52 (5), 51 (5), 39 (7).

Neben der aufeinanderfolgenden Abspaltung von Phenylisocyanat und CO (vergleiche (52)), beobachtet man hauptsächlich die Retro-DIELS-ALDER-Reaktion von 22b unter Bildung der Ausgangskomponenten, aber auch die der anderen Richtung, nämlich Abspaltung der CH_2-CH_2 -Brücke als Äthylen. Bemerkenswert ist eine dem Dien-Zerfall ähnliche Spaltung von 22b. Gleichzeitig mit der Bindungslösung zwischen Dien- und Dienophil-Teil des Moleküls werden von der CH_2-CH_2 -Brücke 2 H-Atome auf den Urazol-Teil übertragen. Man erhält 4-Phenylurazol (m/e 177) und Benzol (m/e 78). Ein metastabiles Ion bei 123 ($255 \rightarrow 177$) erhärtet dies.

5.6.7.8-Tetrahydro-5.8-äthano-2-phenyl-s-triazolo[1.2-a](2H)-pyridazin-dion-(1.3) (5.6-Diaza-bicyclo[2.2.2]octan-dicarbonsäure-(5.6)-phenylimid (47b): 2.02 g (7.92 mMol) des 22b wurden, wie für 22a beschrieben, katalytisch hydriert: Ausb. 1.94 g (95%); nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol farblose Tafeln mit Schmp. 209,0-210,0°. Zur Analyse wurde 40 Tage bei Raumtemp. und 20 Stdn. bei 90°/0.01 Torr getrocknet.

(W 95) 4.195 mg Substanz, 10.062 mg CO_2 , 2.190 mg H_2O
2.132 mg Substanz, 0.322 ccm N_2 bei 25° und 725 Torr

$C_{14}H_{15}N_3O_2$ (257.29) Ber. C 65.36 H 5.88 N 16.33
Gef. C 65.46 H 5.84 N 16.54

NMR (Deutero-chloroform): N-Phenyl m τ 2.28-2.68, Brückenkopf-Protonen m τ 5.45-5.69 und die übrigen Methylen-Protonen m τ 7.68-8.36.

IR (KBr): 1754, 1718, 1709, 1695, 1499, 1241, 1026 (Urazol), 1590, 747 und 689/cm (Phenyl).

C. Addukte mit Cycloheptatrien

1. Maleinsäureanhydrid

endo,cis-Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nonen-(8)-dicarbonsäure-(6.7)-anhydrid (18) (15):

Ausb. 90%, farblose, lange Nadeln mit Schmp. 102.0-103.0° (Lit. (15): Schmp. 101).

NMR (Deutero-chloroform): siehe S. 7.

IR (KBr): 1852, 1821, 1773, 1241, 1227, 1214 (Dicarbonsäureanhydrid), 1037, 852 (Cyclopropan), 733 und 678/cm (cis-disubst. Doppelbindung).

2. Tetracyanäthylen

6.6.7.7-Tetracyan-tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nonen-(8) (20) (16): Zur Lösung von 2.55 g (19.9 mMol) Tetracyanäthylen in 25 ccm Essigester gab man bei Raumtemp. 2.60 g (28.2 mMol) Cycloheptatrien. Die tief rotbraune Farbe des Charge-transfer-Komplexes hellte sich rasch nach blaßgelb auf. Nach Einengen i.Vak. wurde mit Äther digeriert und abgesaugt: 3.72 g (85%) 20 mit Schmp. 145.5-147.5° (Zers.). Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Essigester zeigten die farblosen Tafeln einen Schmp. von 149.0-150.0° (Zers.) (Lit. (16): 160-161° (Zers.)).

(W 46) 4.049 mg Substanz, 10.557 mg CO₂, 1.420 mg H₂O

1.736 mg Substanz, 0.407 ccm N₂ bei 27° und 722 Torr

C ₁₃ H ₉ N ₄ (220.24)	Ber.	C	70.90	H	3.66	N	25.44
	Gef.	C	71.16	H	3.92	N	25.34

NMR (Hexadeutero-aceton): siehe S. 10.

IR (KBr): 2242 (Nitril), 1626, 740, 733 (cis-disubst. Doppelbindung), 1033 und 855/cm (Cyclopropan).

3. Azodicarbonsäure-methylimid

4-Methyl-2.4.6-triaza-quadricyclo[5.3.2.0^{2.6}.0^{8.10}]dodecen-(11)-dion-(3.5) (24 a):

Die Lösung von 3.73 g (33.0 mMol) 17 a in 25 ccm Essigester versetzte man mit 3.80 g (41.3 mMol) Cycloheptatrien; die Lösung entfärbte sich sofort. Nach Abziehen des Lösungsmittels i.Vak. wurde der Rückstand mit Petroläther (60-70°) digeriert und abgesaugt: 6.52 g (96%) 24 a vom Schmp. 137-141.0°. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Essigester/Petroläther (60-70°) schmolzen die farblosen Blättchen bei 144.0-144.5°. Zur Analyse wurde 2 Tage bei 90°/0.01 Torr getrocknet.

(W 47) 3.913 mg Substanz, 8.411 mg CO₂, 1.940 mg H₂O

1.907 mg Substanz, 0.368 ccm N₂ bei 24° und 714 Torr

C₁₀H₁₁N₃O₂ (205.22) Ber. C 58.53 H 5.40 N 20.48

Gef. C 58.66 H 5.55 N 20.84

NMR (Deutero-chloroform): H_D, H_E, H_F, H_G bilden ein AA'XX'-System, ebenso auch H_C, H_D, H_E, H_H, von denen nur ersteres ausgewertet werden konnte.

H _F , H _G	τ 3.81-4.10	m	J _{FG} = 8.3 Hz
H _D , H _E	4.72-5.00	m	J _{DG} = J _{EF} = 5.0
N-Methyl	7.01	s	J _{DF} = J _{EG} = 2.4
H _C , H _H	8.25-8.63	m	J _{BC} = J _{BH} = 7.0
H _B	9.37	dt	J _{AB} = 6.5
H _A	9.73	dt	J _{AC} = J _{AH} = 4.0

IR (KBr): 1767, 1721, 1701, 1460, 1190, 1020 (Urazol), 1026 (Cyclopropan), 1605, 743, 709 und 681/cm (cis-distubst. Doppelbindung).

IR (Chloroform): 1768, 1722, 1700 (Urazol), 1610 und 1602/cm (Doppelbindung).

Raman (Methylenchlorid): 1612 und 1610/cm (Doppelbindung).

4-Methyl-2.4.6-triaza-quadricyclo[5.3.2.0^{2.6}.0^{8.10}]dodecan-dion-(3.5) (48 a):

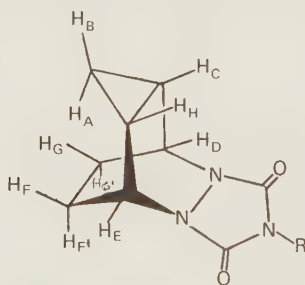
0.50 g (2.44 mMol) 24 a wurden, wie für 23 a beschrieben, katalytisch hydriert. Das Dihydro-Addukt 48 a schmolz nach mehrfachem Umkristallisieren aus Essigester/Petroläther (60-70°) bei 121.0-121.5°. Ausb. 0.48 g (95%). Zur Analyse wurde 24 Stdn. bei 80°/0.01 Torr getrocknet.

(W 96) 3.529 mg Substanz, 7.503 mg CO₂, 1.990 mg H₂O
 2.183 mg Substanz, 0.400 ccm N₂ bei 23° und 729 Torr

C₁₀H₁₃N₃O₂ (207.23) Ber. C 57.96 H 6.32 N 20.28
 Gef. C 58.02 H 6.31 N 20.27

NMR (Deutero-chloroform):

H _D , H _E	τ 5.27-5.49	m	J _{AC} = J _{AH} = 5.0 Hz
N-Methyl	6.89	s	J _{BC} = J _{BH} = 6.2
H _F , H _{F'} , H _G , H _{G'}	7.94-8.48	m	
H _C , H _H	8.35-8.63	m	
H _B	9.21	t	
H _A	9.25	t	



48

a: R = CH₃, b: R = C₆H₅

Der Unterschied in den chemischen Verschiebungen der beiden Cyclopropan-Protonen H_A und H_B ist sehr klein und so sind wegen der geringen Intensität und nochmaligen Aufspaltung in Triplets die beiden äußeren Linien des AB-Systems nicht zu sehen; deswegen konnte die Kopplungskonstante J_{AB} nicht ermittelt werden. Nimmt man für sie den plausiblen Wert von 6.5 Hz an, dann erhält man für die Protonen H_A und H_B die oben angeführten τ -Werte.

IR (KBr): 1761, 1721, 1712, 1462, 1217, 1017 (Urazol), 1038 und 862/cm (Cyclopropan).
 IR (Chloroform): 1752, 1690 und 1460/cm (Urazol).

4. Azodicarbonsäure-phenylimid

4-Phenyl-2,4,6-triaza-quadricyclo[5.3.2.0^{2,6}.0^{8,10}]dodecen-(11)-dion-(3.5) (24 b) (17):

Zur Lösung von 1.75 g (10.0 mMol) 17 b in 25 ccm Essigester wurden 1.10 g (11.9 mMol) Cycloheptatrien gegeben, worauf sich die Lösung sofort entfärbte. Ein ähnlicher Versuch, bei -80° durchgeführt, behielt seine rote Farbe mehrere Std.; diese verschwand erst während des Aufwärmens auf Raumtemperatur.

Nach Abziehen des Lösungsmittels des ersten Versuchs i.Vak. erhielt man 2.54 g (95%) 24 b nach Digerieren des Rückstandes mit Äther und Absaugen. Aus Essigester kamen farblose Brocken mit Schmp. 186.5-187.0° (Lit. (17): Ausb. 61%, 186-188°). Zur Analyse trocknete man 2 Tage bei 90°/0.01 Torr.

(W 3) 3.563 mg Substanz, 8.795 mg CO₂, 1.610 mg H₂O
 3.285 mg Substanz, 0.475 ccm N₂ bei 25° und 712 Torr

C₁₅H₁₃N₃O₂ (267.30) Ber. C 67.40 H 4.90 N 15.72
 Gef. C 67.36 H 5.06 N 15.52

NMR (Deutero-chloroform): H_D, H_E, H_F, H_G bilden ein AA'XX'-System, ebenso auch H_C, H_D, H_E, H_H.

N-Phenyl	τ 2.56	Pseudo-s	J _{FG} = 8.3 Hz
H _F , H _G	3.74-4.03	m	J _{DG} = J _{EF} = 5.3
H _D , H _E	4.63-4.93	m	J _{DF} = J _{EG} = 2.4
H _C , H _H	8.21-8.56	m	J _{CH} = 8.2
H _B	9.36	dt	J _{CD} = J _{EH} = 3.8
H _A	9.70	dt	J _{CE} = J _{DH} = 1.2
			J _{BC} = J _{BH} = 7.0
			J _{AB} = 7.0
			J _{AC} = J _{AH} = 4.0

IR (KBr): 1761, 1718, 1706, 1497, 1239, 1022 (Urazol), 1595, 761, 755, 690 (Phenyl), 1608, 728 und 684/cm (cis-disubst. Doppelbindung). Die Cyclopropan-Banden (1036 und 860/cm) sind als Schultern von benachbarten vorhanden.

IR (Chloroform): 1761, 1718, 1706 (Urazol).

UV-Spektrum (Essigsäure-äthylester): $\lambda_{\max}$ = 245 nm (ϵ = 5070).

Massenspektrum (70 eV, 100°, Direkteinlaß), m/e (%): 267 (M^+ , 34), 225 (2), 148 (7), 119 (10), 120 (2), 92 (100), 91 (41), 77 (3), 65 (4), 64 (2), 51 (3), 39 (5).

Neben der üblichen Abspaltung von Phenylisocyanat und CO beobachtet man auch hier hauptsächlich die Retro-DIELS-ALDER-Reaktion. Der starke Peak bei m/e 91 deutet auf die Bildung des Tropyliumions hin, während er beim Cyclohexadien-Addukt nur vom aus dem Phenylisocyanat gebildeten C_6H_5N bestritten wurde.

Das Addukt nimmt bei der katalytischen Hydrierung 1 Mol Wasserstoff auf. Man erhält das 4-Phenyl-2,4,6-triaza-quadricyclo[5.3.2.0^{2,6}.0^{8,10}]dodecan-dion-(3,5) (48b) (17): 2.00 g (7.48 mMol) 24b wurden, wie für 23a beschrieben, in Essigester katalytisch hydriert. Man erhielt 1.91 g (95%) des Dihydro-Addukts 48b mit Schmp. 146.0-147.5°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Essigester/Petroläther (60-70°) schmolzen die farblosen feinen Nadeln bei 152.5-153.0° (Lit. (17): 138-139.5°). Zur Analyse wurde 24 Stdn. bei 90°/0.01 Torr getrocknet.

(W 97) 4.593 mg Substanz, 11.286 mg CO₂, 2.310 mg H₂O

3.003 mg Substanz, 0.439 ccm N₂ bei 26° und 726 Torr

C₁₅H₁₅N₃O₂ (269.31) Ber. C 66.90 H 5.61 N 15.60

Gef. C 67.06 H 5.63 N 15.94

NMR (Deutero-chloroform)

N-Phenyl	τ 2.24-2.76	m	$J_{AC} = J_{AH} = 5.0 \text{ Hz}$
H _D , H _E	5.21-5.47	m	$J_{BC} = J_{BH} = 6.2$
H _F , H _F , H _G , H _G	7.79-8.65	m	
H _C , H _H	8.30-8.62	m	
H _B	9.25	t	
H _A	9.29	t	

Für die Cyclopropan-Protonen H_A und H_B gilt das gleiche wie bei 48a.

IR (KBr): 1767, 1748, 1712, 1698, 1504, 1238, 1022 (Urazol), 1595, 758, 687 (Phenyl), 1030 und 864/cm (Cyclopropan).

Massenspektrum (70 eV, 70°, Direkteinlaß), m/e (%): 269 (M^+ , 68), 241 (1), 214 (8), 178 (83), 177 (11), 150 (1), 122 (1), 119 (35), 94 (11), 93 (100), 92 (32), 91 (24), 79 (13), 77 (21), 65 (4), 64 (4), 51 (2), 39 (7).

Hier ist die Retro-DIELS-ALDER-Reaktion in die Ausgangskomponenten nicht mehr möglich. Dies wird im Spektrum deutlich z.B. an der starken Spitze bei m/e 178 (Abspaltung von C_6H_5N). Wahrscheinlich dürfte der Hauptzerfallsweg über die übliche Abspaltung von Phenylisocyanat und CO verlaufen. Sodann wird N_2 abgespalten unter Bildung von Cycloheptadien-(1,4), das weiter bis zum Tropyliumion successive H verliert. Dagegen ist als Dien-Zerfall die Abspaltung von Äthylen unter Bildung von m/e 241 möglich.

D. Addukte mit Cycloheptatrien-carbonsäure-(1) und ihrem Methylester

1. Maleinsäure-anhydrid

endo,cis-Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nonen-(8)-carbonsäure-(2)-dicarbonsäure(6.7)-anhydrid

(30a) (53): Ausb. 30%, aus Aceton/Petroläther (60-70°) farblose, feine Blättchen mit Schmp. 264.0-266.0° (Lit. (53): 262°).

NMR (Hexadeutero-dimethylsulfoxid):

H_F, H_G	τ 3.72-4.22	m	$J_{FG} = 8.0$ Hz
H_J, H_K	6.24-6.64	m	$J_{DG} = J_{EF} = 6.0$
H_D, H_E	6.44-6.72	m	$J_{DF} = J_{EG} = 2.0$
H_C	8.11	ddd	$J_{BC} = 7.5$
H_B	8.87	dd	$J_{AC} = 5.0$
H_A	9.25	t	$J_{CD} = 4.0$
			$J_{AB} = 5.2$
			$J_{AC} = 5.0$

H_F, H_G und H_J, H_K bilden jeweils weiter aufgespaltene AB-Systeme

IR (KBr): 2900, 2626 (Carbonsäure-Hydroxyl), 1669 (Carbonyl), 1859, 1832, 1786, 1238, 1225, 1215 (Dicarbonsäureanhydrid), 1027, 864 (Cyclopropan), 748 und 684/cm (cis-disubst. Doppelbindung).

Methylester 30b: (53): 1.35 g (9.0 mMol) Cycloheptatrien-carbonsäure-(1)-methylester (29b) und 0.88 g (9.0 mMol) Maleinsäure-anhydrid wurden in 10 ccm Toluol 17 Stdn.

unter Rückfluß gekocht. Das Lösungsmittel wurde i.Vak. abgezogen, dann der nicht umgesetzte Ester bei 50° (Bad)/0.01 Torr. Aus dem Rückstand erhielt man mit Petroläther 60-70° 2.01 g (90%) 30b. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Essigester/Petrol-

äther (60-70°) schmolzen die farblosen Tafeln bei 126.5-127.0° (Lit. (53): 127°).

NMR (Deutero-chloroform):

H _F , H _G	τ 3.67-4.23	m	J _{FG}	= 8.1 Hz
H _E	6.12	ddd	J _{DG} = J _{EF}	= 6.0
H _D	6.50	m	J _{EG}	= 2.0
Ester-Methyl	6.27	s	J _{DF}	= 1.8
H _K	6.36	dd	J _{JK}	= 8.7
H _J	6.68	dd	J _{EK}	= 3.5
H _C	8.14	ddd	J _{DJ}	= 3.2
H _B	8.70	dd	J _{CD}	= 4.0
H _A	9.06	dd	J _{BC}	= 8.0
			J _{AC}	= 5.0
			J _{AB}	= 5.5

H_F, H_G und H_J, H_K bilden jeweils weiter aufgespaltene AB-Systeme.

IR (KBr): 1859, 1832, 1776, 1244, 1225, 1211 (Dicarbonsäureanhydrid), 1692, 1188 (Methylester), 1033, 862 (Cyclopropan), 749, 733 und 688/cm (cis-disubst. Doppelbindung).

IR (Chloroform): 1860, 1834, 1780 (Dicarbonsäureanhydrid) und 1717/cm (Ester-Carbonyl).

2. Tetracyan-äthylen

1.80 g (12.0 mMol) 29b wurden mit 1.54 g (12.0 mMol) Tetracyanäthylen in 25 ccm Essigester oder Toluol 17 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die schwarze Lösung wurde bei vermindertem Druck zur Trockne gebracht. Die Isolierung eines Addukts gelang nicht.

Die gleichen Mengen wie oben in 10 ccm Essigsäure-äthylester gelöst und unter Kohlendioxid eingeschmolzen, wurden 3 Jahre bei Raumtemp. aufbewahrt. Auf Zusatz von Äther fiel eine schwarzbraune, voluminöse Masse aus, die bis 360° nicht schmolz. Das gesuchte Addukt konnte nicht isoliert werden.

3. Azodicarbonsäure-methylimid

4-Methyl-2,4,6-triaza-quadricyclo[5.3.2.0^{2,6}.0^{8,10}]dodecen-(11)-dion-(3,5)-carbonsäure-(8)-methylester (31a): Zur Lösung von 0,68 g (6,0 mMol) 17a in 10 ccm Essigester wurden 0,90 g (6,0 mMol) 29b gegeben; nach Aufbewahren über Nacht war die Lösung farblos. Das Lösungsmittel wurde i.Vak. abgezogen und der Rückstand mit Äther digeriert: 1,48 g (94%) 31a mit Schmp. 164,5–165,5°; aus der Mutterlauge isolierte man weitere 3 %. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Methanol schmolzen die farblosen Brocken bei 167,0–167,5°. Zur Analyse trocknete man 4 Tage bei Raumtemp./0,01 Torr.

(W 18) 3,091 mg Substanz, 6,222 mg CO₂, 1,370 mg H₂O

3,159 mg Substanz, 0,462 ccm N₂ bei 27° und 724 Torr

C ₁₂ H ₁₃ N ₃ O ₄ (263,25)	Ber.	C	54,75	H	4,98	N	15,96
	Gef.	C	54,93	H	4,96	N	15,85

NMR (Deutero-chloroform):

H _F , H _G	τ 3,60–4,10	m	J _{FG}	= 8,1 Hz
H _E	4,41	dd	J _{DG}	= 5,4
H _D	4,82	dt	J _{EF}	= 5,5
Ester-Methyl	6,20	s	J _{EG}	= 2,3
N-Methyl	6,99	s	J _{DF}	= 2,2
H _C	7,75	dt	J _{CD}	= 5,0
H _B	8,56	dd	J _{AC}	= 5,0
H _A	9,10	dd	J _{BC}	= 8,0
			J _{AB}	= 6,0

IR (KBr): 1761, 1724, 1712, 1460, 1211, 1022 (Urazol), 1689, 1183 (Methylester), 1032 (Cyclopropan), 1600, 747, 739, 711 und 697/cm (cis-disubst. Doppelbindung).

IR (Chloroform): 1768, 1724, 1708 (Urazol) und 1716/cm Ester-Carbonyl).

4. Azodicarbonsäure-phenylimid

4-Phenyl-2.4.6-triaza-quadricyclo[5.3.2.0^{2.6}.0^{8.10}]dodecen-(11)-dion-(3.5)-carbon-säure-(8)-methylester (31b): Die Lösung von 1.05 g (6.0 mMol) 17b in 25 ccm Essigester wurde nach Zugabe von 0.90 g (6.0 mMol) 29b beim Aufbewahren über Nacht farblos. Nach Abziehen des Flüchtigen i.Vak. wurde mit Äther digeriert: 1.89 g (97%) 31b mit Schmp. 161.0-162.0°. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Methanol schmolzen die farblosen, verfilzten Nadelchen von 162.5-163.0°. Zur Analyse wurde 4 Tage bei Raumtemp./0.01 Torr getrocknet.

(W 4) 3.170 mg Substanz, 7.301 mg CO₂, 1.310 mg H₂O
 3.030 mg Substanz, 0.353 ccm N₂ bei 25° und 723 Torr

C ₁₇ H ₁₅ N ₃ O ₄ (325.33)	Ber.	C	62.77	H	4.65	N	12.92
	Gef.	C	62.85	H	4.62	N	12.70

NMR (Deutero-chloroform):

N-Phenyl	τ 2.57	Pseudo-s	J_{FG}	= 8.1 Hz
H _F , H _G	3.67-3.95	m	J_{DG}	= 5.4
H _E	4.33	dd	J_{EF}	= 5.5
H _D	4.75	ddd	J_{EG}	= 2.3
Ester-Methyl	6.20	s	J_{DF}	= 2.2
H _C	7.72	ddd	J_{CD}	= 5.0
H _B	8.55	dd	J_{BC}	= 8.0
H _A	9.09	dd	J_{AB}	= 6.0
			J_{AC}	= 5.0

Die olefinischen Protonen H_F, H_G bilden zusammen ein weiter aufgespaltenes AB-System.

IR (KBr): 1764, 1718, 1704, 1495, 1259, 1022 (Urazol), 1686, 1186 (Methylester), 1595, 761, 689 (Phenyl), 1595, 739 und 699/cm (cis-disubst. Doppelbindung). Die Cyclopropan-Banden sind durch die breiten bei 1022 und 848/cm verdeckt.

IR (Chloroform): 1766, 1718, 1706 (Urazol) und 1716/cm (Ester-Carbonyl).

E. Addukte mit Cycloheptatrien-carbonsäure-(2) und ihren Estern

1. Maleinsäure-anhydrid

endo,cis-Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nonen-(8)-carbonsäure-(1)-dicarbonsäure-(6.7)-anhydrid (33a) (53): Ausb. 65 %, aus Aceton/Petroläther farblose Kristalle mit Schmp. 240.0-241.0° (Lit. (53): Ausb. 70 %, Schmp. 240-242°).

NMR (Hexadeutero-dimethylsulfoxid): siehe S. 21.

IR (KBr): 2933, 2667 (Carbonsäure-Hydroxyl), 1704 (Carbonyl), 1869, 1852, 1838, 1786, 1235 (Dicarbonsäureanhydrid), 1036, 841 (Cyclopropan), 1613, 744 und 687/cm (cis-disubst. Doppelbindung).

Methylester 33b (53): Ausb. 88%, aus Essigester/Petroläther (60-70°) farblose Blättchen mit Schmp. 91.5-92.0° (Lit. (53): 106-107°).

NMR (Deutero-chloroform):

H _F	τ 3.66	dd	J _{FG} = 8.2 Hz
H _G	4.08	dd	J _{DF} = 1.5
Ester-Methyl	6.11	s	J _{DG} = 6.5
H _K	6.21	d	J _{JK} = 8.3
H _D	6.46-6.55	m	J _{DJ} = 3.2
H _J	6.57	dd	J _{BC} = J _{BH} = 7.0
H _C , H _H	8.38-8.83	m	J _{AB} = 5.5
H _B	9.59	dt	J _{AC} = J _{AH} = 4.0
H _A	9.65	dt	

H_A, H_B und H_C, H_H bilden jeweils weiter aufgespaltene AB-Systeme.

IR (KBr): 1862, 1832, 1786, 1233 (Dicarbonsäureanhydrid), 1727, 1163 (Methylester), 1031 (Cyclopropan), 754 und 699/cm (cis-disubst. Doppelbindung).

IR (Chloroform): 1862, 1830, 1784 (Dicarbonsäureanhydrid) und 1736/cm (Ester-Carbonyl).

2. Tetracyan-äthylen

Die Umsetzung von Tetracyanäthylen mit 32b führte, ebenso wie die mit 29b, unter den dort beschriebenen Bedingungen nur zu schwarzen, vermutlich polymeren Massen.

3. Azodicarbonsäure-methylimid (17a)

4-Methyl-2.4.6-triaza-quadricyclo[5.3.2.0^{2.6}.0^{8.10}]dodecen-(11)-dion-(3.5)-carbon-säure-(1)-methylester (34a): 0,68 g (6,0 mMol) 17a wurden in 10 ccm Essigester gelöst und mit 0,90 g (6,0 mMol) 32b versetzt, worauf sich die Lösung bei Raumtemp. über Nacht entfärbte. Das Lösungsmittel wurde i.Vak. entfernt und der Rückstand mit Äther digeriert: 1,30 g (82%) 34a mit Schmp. 105,0–106,0°; weitere 8% aus der Mutterlauge. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Methanol schmolzen die farblosen, feinen Blättchen von 112,5–113,0° (Zers.). Zur Analyse wurde 4 Tage bei Raumtemp./0,01 Torr getrocknet.

(W 17) 3,994 mg Substanz, 8,040 mg CO₂, 1,740 mg H₂O
 3,358 mg Substanz, 0,500 ccm N₂ bei 27° und 724 Torr

C₁₂H₁₃N₃O₄ (263,25) Ber. C 54,75 H 4,98 N 15,96
 Gef. C 54,93 H 4,87 N 16,14

NMR (Deutero-chloroform):

H _F	τ 3,42	dd	J _{FG} = 8,5 Hz
H _G	3,92	dd	J _{DG} = 6,0
H _D	4,83	ddd	J _{DF} = 1,2
Ester-Methyl	6,00	s	J _{CD} = 4,5
N-Methyl	7,02	s	J _{BC} = J _{BH} = 7,0
H _C , H _H	7,89–8,52	m	J _{AB} = 7,0
H _B	9,36	dt	J _{AC} = J _{AH} = 4,0
H _A	9,66	dt	

H_A, H_B bilden ein weiter aufgespaltenes AB-System.

IR (KBr): 1770, 1715, 1701, 1458, 1182, 1024 (Urazol), 1745, 1161 (Methylester), 1033, 866 (Cyclopropan), 1610, 761, 736 und 683/cm (cis-disubst. Doppelbindung).

IR (Chloroform): 1772, 1716, 1708 (Urazol) und 1746/cm (Ester-Carbonyl).

4. Azodicarbonsäure-phenylimid

4-Phenyl-2.4.6-triaza-quadricyclo[5.3.2.0^{2.6}.0^{8.10}]dodecen-(11)-dion-(3.5)-carbon-säure-(1)-methylester (34b): 1.05 g (6.0 mMol) 17b wurden in 25 ccm Essigester mit 0.90 g (6.0 mMol) 32b versetzt; nach Stehen über Nacht Entfärbung. Beim Digerieren des Eindampf-Rückstands mit Äther/Petroläther (60-70°) erhielt man 1.94 g (99%) 34b mit Schmp. 122.5-123.0° (Zers.). Nach Umkristallisieren aus Methanol, dann zweimal aus Essigester/Petroläther (60-70°) zeigten die farblosen verfilzten Nadelchen einen Schmp. von 124.5-125.0° (Zers.). Zur Analyse wurde bei Raumtemp/0.01 Torr 4 Tage getrocknet.

(W 5) 3.360 mg Substanz, 7.740 mg CO₂, 1.400 mg H₂O

3.693 mg Substanz, 0.434 ccm N₂ bei 23° und 722 Torr

C₁₇H₁₅N₃O₄ (325.33) Ber. C 62.77 H 4.65 N 12.92

Gef. C 62.86 H 4.66 N 12.88

NMR (Deutero-chloroform):

N-Phenyl	τ 2.59	Pseudo-s	J_{FG} = 8.5 Hz
H _F	3.39	dd	J_{DG} = 6.0
H _G	3.91	dd	J_{DF} = 1.2
H _D	4.77	ddd	J_{CD} = 4.5
Ester-Methyl	6.04	s	$J_{BC} = J_{BH} = 7.0$
H _C , H _H	7.84-8.50	m	$J_{AB} = 7.0$
H _B	9.34	dt	$J_{AC} = J_{AH} = 4.0$
H _A	9.62	dt	

H_A, H_B bilden wieder ein weiter aufgespaltenes AB-System.

IR (KBr): 1770, 1715, 1698, 1486, 1242, 1015 (Urazol), 1742, 1168 (Methylester), 1031, 865 (Cyclopropan), 1585, 752, 693 (Phenyl), 733 und 693/cm (cis-disubst. Doppelbindung).

IR (Chloroform): 1770, 1714, 1700 (Urazol) und 1746/cm (Ester-Carbonyl).

Äthylester 34c: 2.62 g (15.0 mMol) 17b wurden in 60 ccm Essigester bei Raumtemperatur mit 2.43 g (14.8 mMol) 32c versetzt; nach 3 Stdn. war die Lösung fast farblos. Sie wurde mit Aktivkohle aufgeköcht, filtriert und i.Vak. vom Flüchtigen befreit. Beim Digerieren mit Äther erhielt man 5.00 g (99%) 34c. Zuerst wurde aus

Äthanol mit Aktivkohle, dann zweimal aus Essigester/Petroläther (60-70°) umkristallisiert. Die farblosen, feinen Spieße schmolzen bei 122,5-123,0°. Zur Analyse trocknete man 4 Tage bei Raumtemp./0.01 Torr getrocknet.

(W 32) 3.538 mg Substanz, 8.273 mg CO₂, 1.570 mg H₂O
3.027 mg Substanz, 0.356 ccm N₂ bei 26° und 711 Torr

C₁₈H₁₇N₃O₄ (339.35) Ber. C 63.71 H 5.05 N 12.38
Gef. C 63.81 H 4.96 N 12.53

NMR (Deutero-chloroform): Ester-Äthyl: t τ 8.60, q τ 5.53, J = 7.0. Sonst fast genauso wie bei 34b (S. 89).

IR (KBr): 1739 und 1196/cm (Äthylester). Sonst fast genauso wie bei 34b (S. 89).

F. Addukte mit Cycloheptatrien-carbonsäure-(3) und ihrem Methylester

1. Maleinsäure-anhydrid

endo,cis-Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nonen-(8)-carbonsäure-(8)-dicarbonsäure-(6.7)-anhydrid (36a) (53): Ausb. 39%, aus Essigester/Petroläther (60-70°) farblose Brocken mit Schmp. 207,5-208,0° (Lit. (53): 65%, 216°).

NMR (Hexadeutero-aceton):

H _G	τ 3.07	dd	J _{DG} = 7.0 Hz
H _D	5.86-6.08	m	J _{EG} = 2.0
H _E , H _J , H _K	6.21-6.57	m	J _{BC} = J _{BH} = 7.0
H _C , H _H	8.45-8.82	m	J _{AB} = 6.0
H _B	9.58	dt	J _{AC} = J _{AH} = 3.8
H _A	10.00	dt	

H_A, H_B bilden ein weiter aufgespaltenes AB-System, ebenso H_J, H_K. Beim letzteren erkennt man nach Dehnung, daß nur die beiden inneren Linien des AB-Systems sichtbar sind. Diese sind aufgespalten durch die Brückenkopf-Protonen H_E und H_D in d mit J_{DJ} = J_{EK} = 1.6 Hz.

IR (KBr): 3175 (Carbonsäure-Hydroxyl), 1701 (Carbonsäure-Carbonyl), 1842, 1754, 1259, 1248, 1238, 1229 (Dicarbonsäureanhydrid), 1038, 853 (Cyclopropan), 1613, 833 und 787/cm (trisubst. Doppelbindung).

Methylester 36b (53): 1.35 g (9.0 mMol) Cycloheptatrien-carbonsäure-(3)-methylester (35b) und 0.88 g (9.0 mMol) Maleinsäureanhydrid wurden in 10 ccm Toluol 17 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Man zog i.Vak. das Lösungsmittel und bei 0.01 Torr und 90° (Bad) den nicht umgesetzten Ester ab. Beim Digerieren mit Äther erhielt man 1.59 g (75%) 36b, das dreimal aus Aceton/Petroläther (60-70°) umkristallisiert wurde. Die farblosen Brocken schmolzen bei 192.0-193.0° (Lit. (53): 196°).

NMR (Hexadeutero-dimethylsulfoxid):

H _G	τ 3.12	dd	J _{DG} = 7.0 Hz
H _D	6.03-6.27	m	J _{EG} = 2.0
Ester-Methyl	6.32	s	J _{BC} = J _{BH} = 7.0
H _E , H _J , H _K	6.33-6.55	m	J _{AB} = 6.0
H _C , H _H	8.51-8.84	m	J _{AC} = J _{AH} = 3.8
H _B	9.67	dt	
H _A	10.19	dt	

H_A, H_B und H_J, H_K bilden jeweils weiter aufgespaltene AB-Systeme.

IR (KBr): 1855, 1828, 1776, 1250, 1227, 1212 (Dicarbonsäureanhydrid), 1712, 1161 (Methylester), 1031, 851 (Cyclopropan), 1621, 822 und 765/cm (trisubst. Doppelbindung).

IR (Chloroform): 1862, 1830, 1781 (Dicarbonsäureanhydrid) und 1716/cm (Ester-Carbonyl).

2. Tetracyanäthylen

6.6.7.7-Tetracyan-tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nonen-(8)-carbonsäure-(8)-methylester (37): 2.56 g (20.0 mMol) Tetracyanäthylen wurden in 25 ccm Essigester bei Raumtemp. mit 3.10 g (20.6 mMol) 35b und nach 2 Tagen mit Überschuß Äther versetzt. Es fielen 3.59 g (65%) 37 aus. Der Mutterlaugen-Rückstand lieferte auf gleiche Weise weitere 1.81 g (32%), zusammen 97%. Die Substanz kristallisierte laut Kernresonanzspektrum mit etwas Äther, wobei das Molverhältnis Äther zu Addukt etwa 1:8 betrug: Bei τ 6.55 q und bei τ 8.86 t (J = 7.0 Hz) vgl. (132). Ein Teil des Adduktes wurde dreimal aus Benzol/Petroläther (60-70°) umkristallisiert und enthielt dann wenig Kohlenwasserstoffe laut Kernresonanzspektrum. Die farblosen, verfilzten Nadelchen schmolzen nach Sintern ab 120° bei 147.0-148.0° (Zers.). Zur Analyse wurden sie 40 Stdn. bei 100°/0.01 Torr getrocknet.

(W 16) 3.320 mg Substanz, 7.893 mg CO₂, 1.110 mg H₂O
2.305 mg Substanz, 0.431 ccm N₂ bei 26⁰ und 731 Torr

C₁₅H₁₀N₄O₂ (278.28) Ber. C 64.75 H 3.62 N 20.13
Gef. C 64.88 H 3.74 N 20.24

NMR (Hexadeutero-aceton):

H _G	τ 2.72	dd	J _{DG} = 7.0 Hz
H _E	5.23	ddd	J _{EG} = 2.0
H _D	5.40	ddd	J _{EC} = 1.6
Ester-Methyl	6.15	s	J _{EH} = 3.1
H _C , H _H	8.04-8.31	m	J _{CD} = 3.0
H _B	9.17	dt	J _{DH} = 2.2
H _A	9.75	dt	J _{BC} = J _{BH} = 7.0
			J _{AB} = 7.0
			J _{AC} = J _{AH} = 3.5

IR (KBr): 2237 (Nitril), 1710 (Ester-Carbonyl), 1631, 813, 787 (trisubst. Doppelbindung), 1033 und 864/cm⁻¹ (Cyclopropan).

IR (Chloroform): 1725/cm (Ester-Carbonyl).

3. Azodicarbonsäure-methylimid (17a)

4-Methyl-2.4.6-triaza-quadricyclo[5.3.2.0^{2,6}.0^{8,10}]dodecen-(11)-dion-(3,5)-carbon-säure-(11)-methylester (38a): 1.84 g (16.3 mMol) 17a wurden in 25 ccm Essigester mit 2.44 g (16.2 mMol) 35b versetzt; nach 20 Min. war die Lösung farblos. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. und Digerieren mit Petroläther (60-70⁰) erhielt man 3.88 g (91%) 38a mit Schmp. 89.0-90.5⁰. Nach viermaligem Umkristallisieren aus Methanol schmolzen die farblosen Brocken bei 138.0-138.5⁰. Zur Analyse trocknete man 20 Stdn. bei 90⁰/0.01 Torr.

(W 33) 3.712 mg Substanz, 7.430 mg CO₂, 1.630 mg H₂O
2.933 mg Substanz, 0.427 ccm N₂ bei 24⁰ und 717 Torr

C₁₂H₁₃N₃O₄ (263.25) Ber. C 54.75 H 4.98 N 15.96
Gef. C 54.63 H 4.91 N 15.79

NMR (Deutero-chloroform):

H _G	τ 3.13	dd	J _{DG} = 6.0 Hz
H _E	4.34	ddd	J _{EG} = 2.0
H _D	4.70	ddd	J _{EH} = 3.7
Ester-Methyl	6.19	s	J _{EC} = 1.6
N-Methyl	7.01	s	J _{CD} = 4.0
H _C , H _H	8.15-8.49	m	J _{DH} = 2.0
H _B	9.33	dt	J _{BC} = J _{BH} = 7.0
H _A	9.89	dt	J _{AB} = 7.0
			J _{AC} = J _{AH} = 4.0

H_A, H_B bilden ein weiter aufgespaltenes AB-System.

IR (KBr): 1776, 1718, 1709, 1464, 1195, 1014 (Urazol), 1709, 1162 (Methylester), 1033, 857 (Cyclopropan), 1618, 826 und 784/cm (trisubst. Doppelbindung).

IR (Chloroform): 1770, 1716 und 1706/cm (Urazol). Die Ester-Carbonyl-Bande findet sich auch bei 1716/cm, erkenntlich an der verstärkten Intensität.

4. Azodicarbonsäure-phenylimid (17b)

4-Phenyl-2.4.6-triaza-quadricyclo[5.3.2.0^{2,6}.0^{8,10}]dodecen-(11)-dion-(3.5)-carbon-säure-(11)-methylester (38b): 1.05 g (6.0 mMol) 17b wurden in 20 ccm Essigester bei Raumtemp. mit 0.90 g (6.0mMol) 37b versetzt; nach 2 Stdn. war die Lösung farblos. Nach Abziehen des Lösungsmittels i.Vak. und Digerieren mit Äther erhielt man 1.83 g (94%) 38b mit Schmp. 119.0-120.0°. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Methanol schmolzen die farblosen, glänzenden Täfelchen bei 129.0-129.5°. Zur Analyse wurde bei Raumtemp./0.01 Torr 4 Tage getrocknet.

(W 22) 3.759 mg Substanz, 8.660 mg CO₂, 1.640 mg H₂O

3.342 mg Substanz, 0.392 ccm N₂ bei 25° und 723 Torr

C₁₇H₁₅N₃O₄ (325.33) Ber. C 62.77 H 4.65 N 12.92

Gef. C 62.89 H 4.88 N 12.78

Versuch bei tiefer Temperatur: Die Lösungen von 1.02 g (5.86 mMol) 17b und 0.89 g (5.95 mMol) 35b in je 20 ccm Essigester wurden bei -80° vereinigt. Nach 3 Tagen bei

-80° war die Farbe der Lösung noch rot, nach einem Tag bei Raumtemp. farblos. Aufarbeitung wie oben erbrachte 1.65 g (88%) des gleichen Addukts.

NMR (Deutero-chloroform): siehe S. 27 .

IR (KBr): 1754, 1718, 1706, 1499, 1235, 1022 (Urazol), 1706, 1164 (Methylester), 1045, 864 (Cyclopropan), 1595, 761, 690 (Phenyl), 1613, 826 und 787/cm (trisubst. Doppelbindung).

IR (Chloroform): 1765, 1716 und 1706/cm (Urazol). Bei der Bande von 1716/cm liegt auch die des Ester-Carbonyls, ersichtlich aus deren stärkerer Intensität.

G. Addukte mit Cycloheptatrien-carbonsäure-(7)-estern

1. Maleinsäureanhydrid

endo,cis-Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nonen-(8)-carbonsäure-(3)-methylester-dicarbonsäure-(6.7)-anhydrid (26 a) (53): Ausb. 81%, aus Essigester/Petroläther (60-70°) farblose, verfilzte Nadelchen mit Schmp. 167.0-167.5° (Lit. (53): 90%, 168°).

NMR (Deutero-chloroform): siehe S. 17 .

IR (KBr): 1855, 1832, 1786, 1255, 1230, 1218 (Dicarbonsäureanhydrid), 1733, 1170 (Methylester), 1035, 856 (Cyclopropan), 1621, 730, 715 und 680/cm (cis-disubst. Doppelbindung).

IR (Chloroform): 1860, 1834, 1780 (Dicarbonsäureanhydrid) und 1722/cm (Ester-Carbonyl).

Äthylester 26 b (53): Ausb. 82%, aus Essigester/Petroläther (60-70°) farblose Tafeln mit Schmp. 136.0-136.5° (Lit. (53): 90-93%, 137-138°).

NMR (Deutero-chloroform): Ester-Äthyl: t τ 8.78, q τ 5.88, J = 7.0. Sonst fast genauso wie bei 26 a (S. 17).

IR (KBr): 1712 und 1185/cm (Äthylester). Sonst fast genauso wie bei 26 a.

2. Tetracyan-äthylen

6.6.7.7-Tetracyan-tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nonen-(8)-carbonsäure-(3)-methylester (27 a): 1.80 g (12.0 mMol) 25 a wurden mit 1.54 g (12.0 mMol) Tetracyanäthylen in 10 ccm Essigester bei Raumtemp. vereinigt. Nach 5 Min. begann das Addukt auszukristallisieren,

nachdem die rotbraune Farbe des Charge-transfer-Komplexes verblaßt war. Man saugte nach einigen Stdn. ab: 2.74 g (82%) 27a mit Schmp. 177.0-178.0° (Zers.). Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Essigester/Äther schmolzen die farblosen, glänzenden Täfelchen bei 180.5-181.5° (Zers.). Zur Analyse trocknete man 4 Tage bei Raumtemp./0.01 Torr.

(W 13) 3.176 mg Substanz, 7.551 mg CO₂, 1.010 mg H₂O
1.624 mg Substanz, 0.304 ccm N₂ bei 27° und 728 Torr

C₁₅H₁₀N₄O₂ (278.28) Ber. C 64.75 H 3.62 N 20.13
Gef. C 64.88 H 3.56 N 20.40

NMR (Hexadeutero-aceton):

H _F , H _G	τ 3.44-3.74	m	J _{FG} = 8.1 Hz
H _D , H _E	5.41-5.68	m	J _{DG} = J _{EF} = 6.7
Ester-Methyl	6.33	s	J _{DF} = J _{EG} = 1.7
H _C , H _H	7.85-8.04	m	J _{AC} = J _{AH} = 3.0
H _A	8.61	t	

H_D, H_E, H_F, H_G und H_C, H_D, H_E, H_H bilden jeweils ein AA'XX'-System, von denen nur das erste ausgewertet werden konnte.

IR (KBr): 2252 (Nitril), 1730, 1168 (Methylester), 1026, 867 (Cyclopropan) und 741/cm (cis-disubst. Doppelbindung).

IR (Chloroform): 1733/cm (Ester-Carbonyl).

Äthylester 27b: Wie oben reagierten 1.92 g (15.0 mMol) Tetracyanäthylen in 20 ccm Essigester mit 2.46 g (15.0 mMol) 25b, wobei nach 5 Min. die rotbraune Farbe des Charge-transfer-Komplexes verschwunden war. Man zog das Lösungsmittel i.Vak. ab und digerierte mit Äther: 4.10 g (94%) 27b mit Schmp. 168.0-169.0° (Zers.). Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Essigester/Äther schmolzen die farblosen Tafeln bei 169.5-170.0° (Zers.). Zur Analyse wurde 20 Stdn. bei 90°/0.01 Torr getrocknet.

(W 52) 3.540 mg Substanz, 8.568 mg CO₂, 1.380 mg H₂O
1.846 mg Substanz, 0.323 ccm N₂ bei 26° und 723 Torr

C₁₆H₁₂N₄O₂ (292.30) Ber. C 65.75 H 4.14 N 19.17
Gef. C 66.05 H 4.36 N 19.00

NMR (Hexadeutero-dimethylsulfoxid): H_D , H_E , H_F , H_G und H_C , H_D , H_E , H_H bilden jeweils ein $AA'XX'$ -System, von denen durch Einstrahlen bei H_F , H_G auch das letztere ausgewertet werden konnte.

H_F , H_G	τ 3.45-3.82	m	J_{FG} = 8.2 Hz
H_D , H_E	5.30-5.70	m	$J_{DG} = J_{EF} = 6.5$
Ester-Methylen	5.87	q	$J_{DF} = J_{EG} = 1.9$
H_C , H_H	7.78-8.18	m	$J_{CH} = 8.2$
H_A	8.63	t	$J_{CD} = J_{EH} = 3.8$
Ester-Methyl	8.82	t	$J_{DH} = J_{EC} = 1.2$
			$J_{AC} = J_{AH} = 3.0$
			$J_{Ester} = 7.0$

IR (KBr): 1721 und 1190/cm (Äthylester). Sonst fast genauso wie bei 27a (S. 95).

3. Azodicarbonsäure-methylimid (17a)

4-Methyl-2.4.6-triaza-quadricyclo[5.3.2.0^{2,6}.0^{8,10}]dodecen-(11)-dion-(3.5)-carbon-säure-(9)-methylester (28a): Zur Lösung von 0.68 g (6.0 mMol) 17a in 10 ccm Essigester wurden bei Raumtemp. 0.90 g (6.0 mMol) 25a gegeben. Die Reaktionsmischung erwärmte sich sofort, das Addukt kristallisierte aus und die Lösung wurde farblos. Nach Stehen über Nacht wurden 1.17 g (74%) 28a mit Schmp. 168.0-169.0° abgesaugt; aus der Mutterlauge weitere 0.30 g (19%), zusammen 93%. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Methanol schmolzen die farblosen, verfilzten Nadeln bei 169.5-170.0°. Zur Analyse wurde 4 Tage bei Raumtemp./0.01 Torr getrocknet.

(W 19) 4.368 mg Substanz, 8.766 mg CO₂, 1.940 mg H₂O

3.224 mg Substanz, 0.475 ccm N₂ bei 27° und 724 Torr

C ₁₂ H ₁₃ N ₃ O ₄ (263.25)	Ber.	C	54.75	H	4.98	N	15.96
	Gef.	C	54.77	H	4.97	N	15.97

NMR (Deutero-chloroform): H_D , H_E , H_F , H_C und H_C , H_D , H_E , H_H bilden jeweils AA' - XX' -Systeme, von denen das erste berechnet wurde; das zweite ist praktisch dasselbe wie dasjenige des Addukts 28d, bei dem Entkopplungsexperimente durchgeführt wurden.

H _F , H _G	τ 3.68-3.96	m	$J_{FG} = 8.3 \text{ Hz}$
H _D , H _E	4.65-4.93	m	$J_{DG} = J_{EF} = 5.1$
Ester-Methyl	6.28	s	$J_{DF} = J_{EG} = 2.5$
N-Methyl	6.96	s	$J_{AC} = J_{AH} = 3.0$
H _C , H _H	7.64-7.91	m	
H _A	8.55	t	

IR (KBr): 1773, 1721, 1709, 1460, 1190, 1031 (Urazol), 1733, 1171 (Methylester), 1036, 864 (Cyclopropan), 1608, 765, 759, 747, 730 und 706/cm (cis-disubst. Doppelbindung).

IR (Chloroform): 1770, 1718, 1706 (Urazol) und 1728/cm (Ester-Carbonyl).

Äthylester 28b: 1.70 g (15.0 mMol) 17a in 20 ccm Essigester reagierten wie oben mit 2.46 g (15.0 mMol) 25b unter Entfärbung in 5 Min. Nach Eindampfen i.Vak. erhielt man beim Digerieren mit Petroläther (60-70°) 4.12 g (99%) 28b mit Schmp. 135.5-137.0°. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Äthanol schmolzen die farblosen, feinen Nadelchen bei 143.0-143.5°. Zur Analyse wurde 20 Stdn. bei 90°/0.01 Torr getrocknet.

(W 51) 4.564 mg Substanz, 9.391 mg CO₂, 2.190 mg H₂O

3.106 mg Substanz, 0.421 ccm N₂ bei 23° und 730 Torr

C₁₃H₁₅N₃O₄ (277.28) Ber. C 56.31 H 5.45 N 15.15

Gef. C 56.15 H 5.37 N 15.01

Kristallisierte man 28b aus Essigester/Petroläther (60-70°) um, so wandelten sich die zunächst ausgefallenen farblosen Nadelchen langsam in farblose, derbe Spieße mit Schmp. 133.0-133.5° um. Erhitzte man über den Schmp. langsam weiter, so kristallisierte die Substanz erneut und schmolz dann bei 143.0-143.5° wie oben.

NMR (Deutero-chloroform): Ester-Äthyl t τ 8.73, q τ 5.82, J = 7.0. Sonst fast genauso wie bei 28a.

IR (KBr): 1721 (Ester). Sonst fast genauso wie bei 28a.

4. Azodicarbonsäure-phenylimid

4-Phenyl-2.4.6-triaza-quadricyclo[5.3.2.0^{2,6}.0^{8,10}]dodecen-(11)-dion-(3.5)-carbon-säure-(9)-methylester (28c): 1.05 g (6.0 mMol) 17b wurden in 20 ccm Essigester mit

0.90 g (6.0 mMol) 25a versetzt. Nach Entfärbung wurde i.Vak. eingedampft und mit Äther digeriert: 1.73 g (89%) 28c mit Schmp. 176.5-177.5°. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Methanol schmolzen die farblosen Nadelchen von 180.5-181.5°. Zur Analyse wurde 4 Tage bei Raumtemp./ 0.01 Torr getrocknet.

(W 14) 3.154 mg Substanz, 7.267 mg CO₂, 1.300 mg H₂O
3.434 mg Substanz, 0.412 ccm N₂ bei 27° und 728 Torr

C₁₇H₁₅N₃O₄ (325.33) Ber. C 62.77 H 4.65 N 12.92
Gef. C 62.89 H 4.61 N 13.04

NMR (Deutero-chloroform): H_D, H_E, H_F, H_G und H_C, H_D, H_E, H_H bilden jeweils ein AA'XX'-System, von denen nur das erste ausgewertet werden konnte.

N-Phenyl	τ 2.52	Pseudo-s	$J_{FG} = 8.3 \text{ Hz}$
H _F , H _G	3.62-3.91	m	$J_{DG} = J_{EF} = 5.1$
H _D , H _E	4.56-4.83	m	$J_{DF} = J_{EG} = 2.5$
Ester-Methyl	6.29	s	$J_{AC} = J_{AH} = 3.0$
H _C , H _H	7.63-7.87	m	
H _A	8.53	t	

IR (KBr): 1789, 1770, 1721, 1706, 1504, 1230, 1020 (Urazol), 1730, 1175 (Methylester), 864 (Cyclopropan), 1603, 742 und 686/cm (Phenyl). Die cis-disubst. Doppelbindung ist wohl auch an den dem Phenyl zugeordneten Banden beteiligt, erscheint daneben auch in den Banden bei 730 und 709/cm. Die Cyclopropan-Bande bei 1030/cm ist durch eine breite, benachbarte bei 1045/cm verdeckt.

IR (Chloroform): 1780, 1764, 1720, 1704 (Urazol) und 1730/cm (Ester-Carbonyl).

4-Phenyl-2.4.6-triaza-quadricyclo[5.3.2.0^{2,6}.0^{8,10}]dodecen-(11)-dion-(3.5)-carbon-säure-(9)-äthylester (28d): 1.05 g (6.0 mMol) 17b ließ man in 20 ccm Essigester mit 0.99 g (6.0 mMol) 25b wie oben reagieren; nach 5 Min. war die Lösung entfärbt. Aufarbeitung wie oben erbrachte 1.94 g (96%) mit Schmp. 167.5-168.5°. Dreimal aus Äthanol umkristallisiert, schmolzen die farblosen derben Platten bei 170.5-171.0°. Zur Analyse wurde wie oben getrocknet.

(W 21) 3.608 mg Substanz, 8,450 mg CO₂, 1,660 mg H₂O
 3.293 mg Substanz, 0,389 ccm N₂ bei 27° und 721 Torr

C₁₈H₁₇N₃O₄ (339,35) Ber. C 63,71 H 5,05 N 12,38
 Gef. C 63,91 H 5,15 N 12,75

NMR (Deutero-chloroform): H_D, H_E, H_F, H_G und H_C, H_D, H_E, H_H bilden jeweils ein AA'XX'-System.

N-Phenyl	τ 2.53	Pseudo-s	$J_{FG} = 7.9 \text{ Hz}$
H _F , H _G	3.63-3.90	m	$J_{DG} = J_{EF} = 5.2$
H _D , H _E	4.57-4.86	m	$J_{DF} = J_{EG} = 2.4$
Ester-Methylen	5.81	q	$J_{CD} = J_{EH} = 3.5$
H _C , H _H	7.64-7.85	m	$J_{DH} = J_{EC} = 1.7$
H _A	8.53	t	$J_{Ester} = 7.0$
Ester-Methyl	8.72	t	$J_{CH} = 8.5$
			$J_{AC} = J_{AH} = 3.0$

IR (KBr): 1776, 1764, 1718, 1704, 1502, 1235, 1022 (Urazol), 1718 (Ester-Carbonyl), 862 (Cyclopropan), 1597, 758, 688 (Phenyl), 735 und 711/cm (cis-disubst. Doppelbindung).

H. Addukte mit 3,7,7-Trimethyl-2-phenyl-cycloheptatrien (39)

1. Maleinsäureanhydrid

3,3,8-Trimethyl-1-phenyl-tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nonen-(8)-dicarbonsäure-(6,7)-anhydrid (41) (57): Ausb. 78%, aus Essigester/Petroläther (60-70°) farblose, glänzende Schuppen mit Schmp. 120.0-120.5° (Lit. (57): 124°).

NMR (Deutero-chloroform): H_C, H_H und H_J, H_K bilden jeweils ein weiter aufgespaltenes AB-System.

C-Phenyl	τ 2.26-2.70	m	J_{DG}	= 6.5 Hz
H _G	4.23	dq	J_{G-CH_3}	= 1.5
H _K	5.99	d	J_{JK}	= 8.2
H _D	6.36	ddd	J_{CD}	= 3.8
H _J	6.61	dd	J_{DJ}	= 2.6
Methyl, olefinisch	8.47	d	J_{CH}	= 9.0
Methyl	8.64	s		
H _C	8.88	dd		
H _H	9.06	d		
Methyl	9.11	s		

In Octadeutero-tetrahydrofuran erscheinen die Signale mit nur unwesentlichen Verschiebungen.

IR (KBr): 1855, 1835, 1776, 1235, 1230 (Dicarbonsäureanhydrid), 1600, 1490, 737, 705 (Phenyl), 1600, 817, 797 (trisubst. Doppelbindung), 1034 (Cyclopropan), 1381 und 1370/cm (gem. Dimethyl).

2. Tetracyanäthylen

3.3.8-Trimethyl-1-phenyl-6.6.7.7-tetracyan-tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nonen-(8) (42):

Zur Lösung von 1.92 g (15.0 mMol) Tetracyanäthylen in 20 ccm Essigester gab man bei Raumtemp. 3.16 g (15.0 mMol) 39. Nachdem die tiefrotbraune Farbe des Charge-transfer-Komplexes einer schwachen graubraunen Färbung gewichen war, begann das Addukt auszukristallisieren. Man gab noch etwas Äther dazu und saugte 2.40 g (47%) 42 mit Schmp. 174.0-176.0° (Zers.) ab. Die Mutterlauge wurde i.Vak. eingedampft und der Rückstand mit Äther digeriert: nochmals 2.19 g (43%) mit Schmp. 164.0-170.0° (Zers.). Dreimal aus Essigester umkristallisiert, zeigten die farblosen, verfilzten Tafeln einen Schmp. von 175.5-176.5° (Zers.). Zur Analyse trocknete man bei Raumtemp./0.01 Torr 5 Monate.

(W 58) 3.380 mg Substanz, 9.701 mg CO₂, 1.620 mg H₂O

2.825 mg Substanz, 0.433 ccm N₂ bei 26° und 712 Torr

C ₂₂ H ₁₈ N ₄ (338.42)	Ber.	C	78.08	H	5.36	N	16.56
	Gef.	C	78.33	H	5.36	N	16.39

Mol.-Gew. 330 (Aceton, 37°)

NMR (Octadeutero-tetrahydrofuran):

Phenyl, H _G	τ 2.69	m	J _{CD}	= 3.5 Hz
H _D	bei 6.3	dd	J _{G-CH₃}	= 1.3
Methyl, olefinisch	8.27	d	J _{CH}	= 8.3
H _C , H _H	bei 8.4			
Methyl	8.75	s		
Methyl	9.00	s		

H_H erscheint bei höherem Feld als H_C. Einige Signale sind teilweise vom Tetrahydrofuran verdeckt.

IR (KBr): 2242 (Nitril), 1597, 1490, 745, 700 (Phenyl), 1597, 822, 771 (trisubst. Doppelbindung), 1391, 1381, 1212, 1205 (gem. Dimethyl), 1035 (Cyclopropan).

3. Azodicarbonsäure-methylimid (17 a)

4.9.9.12-Tetramethyl-1-phenyl-2.4.6-triaza-quadricyclo[5.3.2.0^{2,6}.0^{8,10}]dodecen-(11)-dion-(3.5) (40 a): 1.58 g (7.50 mMol) 39 wurden bei 0° zur Lösung von 0.85 g (7.5 mMol) 17 a in 15 ccm Essigester gegeben. Nach 15 Min. wurde abgesaugt und mit Äther gewaschen: 1.86 g (77%) 40 a mit Schmp. 123.5-124.0° (Zers.). Das Rohprodukt, farblose, verfilzte Tafeln, wurde zur Analyse 7 Tage bei Raumtemp./0.01 Torr getrocknet.

(W 61) 4.062 mg Substanz, 10.520 mg CO₂, 2.380 mg H₂O

3.387 mg Substanz, 0.392 ccm N₂ bei 25° und 732 Torr

C₁₉H₂₁N₃O₂ (323.40) Ber. C 70.57 H 6.55 N 12.99

Gef. C 70.68 H 6.56 N 12.77

Das Addukt (40 a) ist in Lösung bei Raumtemp. nicht stabil. Es zerfällt in seine Ausgangskomponenten, wobei der Azokörper-Teil weitere Zersetzung erleidet und nicht gefaßt werden konnte. Man kann das Addukt daher nicht umkristallisieren.

Nach einem bei Raumtemperatur durchgeführten Versuch zog man das Lösungsmittel i.Vak. ab und erhielt ein orangefarbenes Harz, das nicht kristallisierte. Bei der Chromatographie an neutralem Aluminiumoxid eluierte man mit Chloroform ein farbloses Öl, dessen IR-Spektrum mit dem von 39 identisch ist. Mit Tetracyanäthylen erhielt

Nahm man die Cycloaddition bei Raumtemp. vor, so fällt zuerst das Addukt aus, das sich nach kurzer Zeit wieder löste. Nach Abziehen des Lösungsmittels i.Vak. blieb nur ein orangefarbenes Harz zurück, das nicht kristallisierte.

NMR (Deutero-chloroform bei -20°):

C-Phenyl, N-Phenyl	τ 2.23-2.64	m	J_{DG}	= 6.6 Hz
H_G	3.78	dq	J_{G-CH_3}	= 1.4
H_D	4.60	dd	J_{CD}	= 4.0
H_H	8.23	d	J_{CH}	= 8.5
H_C	8.47	dd		
Methyl, olefinisch	8.60	d		
Methyl	8.78	s		
Methyl	8.94	s		

H_C , H_H bilden ein weiter aufgespaltenes AB-System, das zum Teil durch das Signal der olefinischen Methyl-Gruppe verdeckt ist.

IR (KBr): 1757, 1718, 1704, 1502, 1248, 1025 (Urazol), 1600, 1502, 759, 746, 699, 685 (beide Phenyle), 822, 816, 810 (trisubst. Doppelbindung) und 1397/cm (gem. Dimethyl). Die Cyclopropan-Bande bei 1030 ist wieder durch die breite Urazol-Bande bei 1025/cm verdeckt.

III. Lichtelektrische Geschwindigkeitsmessung einiger DIELS-ALDER-Additionen des Cycloheptatriens und seiner Derivate

Die rote Eigenfarbe der beiden Azo-Dienophile ermöglicht die photometrische Messung der Geschwindigkeitskonstanten der DIELS-ALDER-Additionen. Die reaktions-trägeren Cycloheptatrien-Derivate wurden im Überschuß eingesetzt und bei 25° und 40° als Reaktion pseudoerster Ordnung gemessen; bei den schnelleren Vertretern ver-folgte man die bimolekularen Umsetzungen.

A. Methode

Das Spektrum in Essigester besitzt für Azodicarbonsäure-methylimid (17a) im sichtbaren Bereich ein Maximum bei 530 nm ($\epsilon = 184$) und für Azodicarbonsäure-

phenylimid 17b bei 527 nm (ϵ 176). Die Messungen wurden mit dem lichtelektrischen Photometer (ELKO II) durchgeführt; man benutzte das Filter S 53 51, dessen maximale Durchlässigkeit bei 530 nm liegt. Für die langsameren Cycloheptatrien-Abkömmlinge benutzte man Küvetten mit 2 cm Schichtdicke, für die schnelleren solche mit 5 cm.

Das Gesetz von LAMBERT-BEER ist nicht streng erfüllt; die Extinktionen bei höheren Konzentrationen sind etwas kleiner als bei linearer Abhängigkeit zu erwarten. Diese Extinktionsminderung geht nicht auf eine Zersetzung der beiden Azokörper zurück; nach 24 und 30 Stdn. war die Extinktion der Lösung unverändert.

Diese scheinbare Abweichung rührt von der unvollständigen Monochromasie der Strahlung her (133). Für beide Küvetten-Größen wurden bei beiden Temperaturen und für beide Azokörper Eichkurven aufgenommen; dazu bestimmte man die Extinktion von Essigester-Lösungen der Azokörper, die aus zwei Stammlösungen durch Verdünnen hergestellt wurden (Beispiel in Abb. 19).

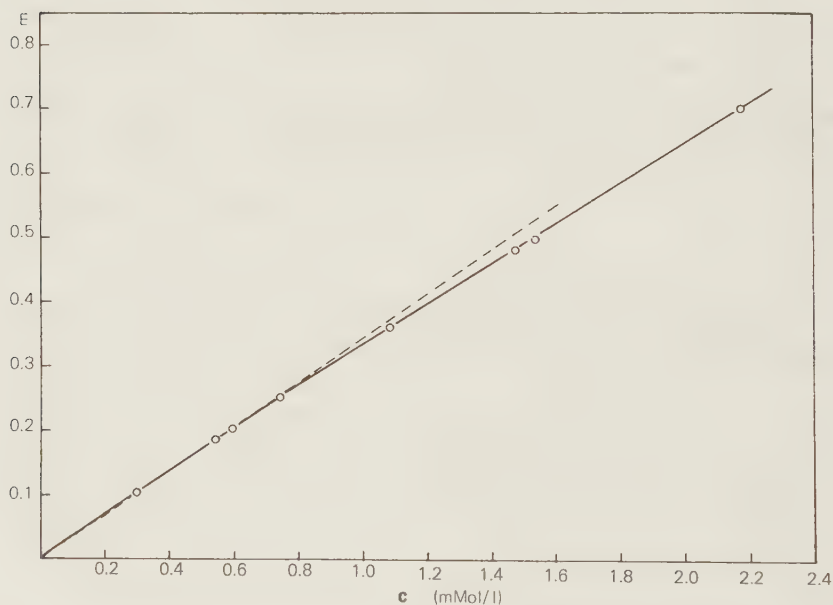


Abb. 19 Abhängigkeit der Extinktion von der Konzentration von 17b in Essigester bei 25° in der 2-cm-Küvette

Zur kinetischen Messung bereitete man sich Essigester-Lösungen des Azokörpers und der Cycloheptatrien-Komponente, die im Thermostaten auf die gewünschte Temperatur gebracht wurden. Von jeder Lösung wurden 5 ccm, zuerst von der des Azokörpers, in die Küvette mit 2 cm Schichtdicke, die insgesamt 10 ccm aufnehmen kann, pipettiert, sofort verschlossen und umgeschüttelt. Die Vergleichsküvette war mit dem Lösungsmittel gefüllt.

Die Meßtrommel wurde auf 0 gestellt und mit dem Kompensationsknopf der Zeiger des Meßinstruments auf 0 gebracht immer dann, wenn der Zeitpunkt der Konzentrationsbestimmung gekommen war. Danach wurde die Küvette mit dem Lösungsmittel in den Strahlengang geschoben und die Meßtrommel solange gedreht, bis wiederum der Zeiger des Meßinstruments auf 0 stand. Sodann las man die Durchlässigkeit D von der Meßtrommel ab. Nach Beendigung der Umsetzung bestimmte man noch den Endwert D . Vorher hatte man den Blindwert der Küvetten dadurch bestimmt, daß man in beide nur Lösungsmittel einfüllte. Dieser Blindwert wird nur bei der Aufstellung der Eichkurven benötigt.

Bei den schnelleren Umsetzungen benutzte man eine Schichtdicke von 5 cm, um die Konzentrationen möglichst niedrig zu halten. Diese Küvetten fassen jeweils 25 ccm. Man füllte 20 ccm der Azokörper-Lösung ein und gab 5 ccm der Lösung der Cycloheptatrien-Verbindung schnell mit einer Spritze dazu. Während man sonst die Zeitintervalle festlegte und die Konzentrationen maß, die jeweils erreicht wurden, machte man es hier umgekehrt, legte die Konzentrationen fest und maß die Zeiten, die die Reaktion brauchte, um jene zu erreichen. D.h. man schob die Küvette mit dem Lösungsmittel in den Strahlengang, stellte mit der Meßtrommel einen bestimmten Wert von D ein, dann den Zeiger des Meßinstruments mit dem Kompensationsknopf auf Null. Jetzt wurde die Meßtrommel auf Null gestellt und die Küvette mit der Reaktionslösung in den Strahlengang geschoben. Nun bestimmte man die Zeit, bis der Zeiger des Meßinstruments die Nullmarke passierte. Diese Prozedur ließ sich meist noch für zwei andere Werte von D während einer Reaktion wiederholen. Auf diese Weise erhielt man pro Umsetzung meist drei Werte der Durchlässigkeit D (und damit der Extinktion und der Konzentration des Azokörpers) mit den dazugehörigen drei Zeitintervallen. Jede Umsetzung wurde mehrfach wiederholt und dabei festgestellt, daß die Zeitintervalle gut reproduzierbar sind.

B. Auswertung und Beispiele

Für Umsetzungen pseudoerster Ordnung gilt:

$$k_e = \frac{2.30259}{t} \cdot \log \frac{c'_0}{c}$$

- k_e Geschwindigkeitskonstante pseudoerster Ordnung der mit dem ELKO gemessenen Reaktion
- t die seit Beginn der Messung (willkürlich festgelegt) vergangene Zeit
- c Konzentration des Azokörpers zur Zeit t
- c_0 Konzentration des Azokörpers am Anfang der Reaktion (entspricht der eingewogenen Menge)
- c'_0 Konzentration des Azokörpers bei Beginn der Messung (Startkonzentration)

Man entnimmt der Tabelle die zu D gehörenden Extinktionen E , zieht davon den Endwert E_∞ ab und erhält die korrigierten Extinktionen E_k . Aus der Eichkurve erhält man die Konzentrationen des Azokörpers c . Die graphische Auswertung führt zu k_e , aus dem man die bimolekulare Geschwindigkeitskonstante k_2 ermittelt

$$k_2 = \frac{k_e}{Cy - \frac{1}{2} c'_0}$$

- Cy Konzentration der Cycloheptatrien-Verbindung am Anfang der Reaktion (entspricht der eingewogenen Menge)

Das bedeutet, daß man diejenige Konzentration der Überschußkomponente, die nach Verbrauch der halben Startkonzentration c'_0 des Dienophils noch vorhanden ist, zur Berechnung von k_2 einsetzt.

Als Beispiel sei die Umsetzung von Cycloheptatrien-carbonsäure-(1)-methylester (29b) mit Azodicarbonsäure-methylimid (17a) bei 25° aufgeführt:

Tabelle 12 Umsetzung von 29b mit 17a in Essigester bei 25°,
gemessen in der 2 cm-Küvette, $c_0 = 3.083 \text{ (mMol/l)}$
 $Cy = 30.830 \text{ (mMol/l)}$

Min.	D	E_k	c	$\log c + 1$	$\Delta \log c$	$10^5 \cdot \frac{1}{t} \cdot \Delta \log c$
0	0998	1.00087	3.002	1.47741		
4	1273	0.8938	2.672	1.42684	0.05057	1264
8	1538	0.8131	2.418	1.38346	0.09395	(1174)
12	1937	0.7129	2.105	1.32325	0.15416	1284
16	2313	0.6358	1.860	1.26951	0.20790	1299
20	2709	0.5672	1.652	1.21801	0.25940	1297
24	3107	0.5076	1.475	1.16879	0.30862	1285
28	3520	0.4535	1.313	1.11826	0.35915	1282
32	3922	0.4065	1.172	1.06893	0.40848	1276
36	4330	0.36351	1.071	1.02979	0.44762	1243
40	4720	0.32606	0.950	0.97772	0.49969	1249
44	5095	0.29285	0.842	0.92531	0.55210	1254
48	5459	0.26289	0.745	0.87216	0.60525	1260
52	5805	0.23619	0.658	0.81823	0.65918	1267
56	6145	0.21135	0.582	0.76492	0.71249	1272
60	6458	0.18990	0.525	0.72016	0.75725	1262
68	7037	0.15261	0.422	0.62531	0.85210	1253
76	7550	0.12205	0.335	0.52504	0.95237	1253
84	7980	0.09800	0.270	0.43136	1.04616	1245

Anzahl der Ablesungen $N = 17$

Korrelationskoeffizient $r = 0.9984$

Relative Standardabweichung (der k-Werte, siehe letzte Spalte)

$$s_r = \pm 0.014$$

Die letzte Spalte bietet bereits die gesuchte pseudomonomolekulare Geschwindigkeitskonstante. Der eingeklammerte Wert ist ein "Ausrutscher" und wurde nicht berücksichtigt bei der Mittelwert-Bildung. Nach Umrechnung erhält man

$$k_e = 4.86 \cdot 10^{-4} \text{ (sec}^{-1}\text{)}$$

$$k_2 = \frac{4.86 \cdot 10^{-4}}{(30.83 - 1.501) \cdot 10^{-3}} = 0.0166 \text{ (l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}\text{)}$$

Die graphische Darstellung erfolgt durch Auftragen der Werte der vorletzten Spalte der Tab. 12 gegen die Zeit (Abb. 20).

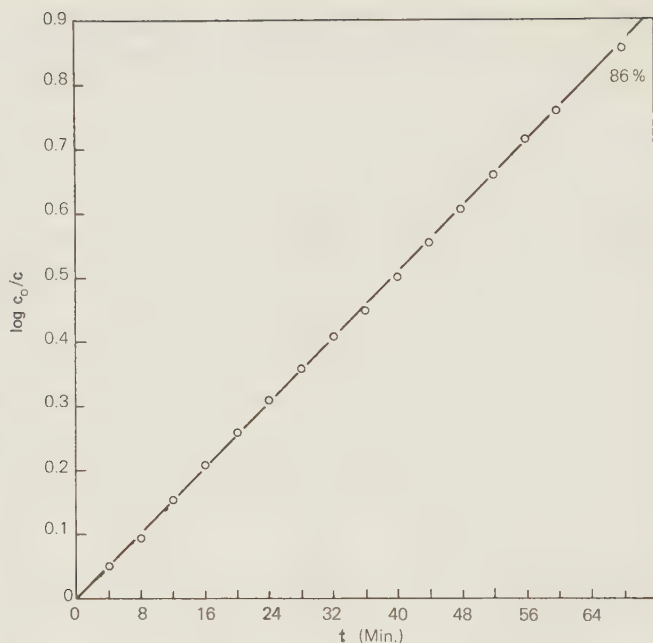


Abb. 20 Graphische Auswertung des kinetischen Versuchs der Tab. 12

Für Umsetzungen zweiter Ordnung gilt:

$$k_2 = \frac{2.303}{(e_0 - c_0) \cdot t} \cdot \left(\log \frac{c_0}{e_0} + \log \frac{e}{c} \right)$$

e Konzentration der Cycloheptatrien-Verbindung zur Zeit t

e₀ Konzentration der Cycloheptatrien-Verbindung am Anfang der Reaktion
(entspricht der eingewogenen Menge)

Für die langsameren hat man auch hier wie bei denjenigen pseudoerster Ordnung meist 15 Meßpunkte und die Auswertung anhand der obigen Formel wird ähnlich vorgenommen. Als Beispiel sei die Umsetzung von Cycloheptatrien-carbonsäure-(3)-methylester (35b) mit Azodicarbonsäure-methylimid (17a) bei 25° aufgeführt:

Tabelle 13 Umsetzung von 35b mit 17a in Essigester bei 25⁰, gemessen in der
5 cm-Küvette, $e_o = 8,6030 \text{ mMol/l}$, $c_o = 1,5876 \text{ mMol/l}$,
 $e_o - c_o = 7,0154 \text{ mMol/l}$

$$\log \frac{2,303}{e_o - c_o} = 0,51617-1$$

$$\log \frac{c_o}{e_o} = 0,26609-1$$

Min.	D	E _k	c	log c + 1	e	log e
0	0652	1.18484	1.412	1.14983	8.4274	0.92569
2	1054	0.97629	1.150	1.06070	8.1654	0.91198
4	1569	0.80349	0.947	0.97635	7.9624	0.90104
6	2172	0.66219	0.777	0.89042	7.7924	0.89167
8	2827	0.54779	0.638	0.80482	7.6534	0.88385
10	3498	0.45529	0.525	0.72016	7.5404	0.87739
12	4172	0.37874	0.434	0.63749	7.4494	0.87212
14	4821	0.31595	0.358	0.55388	7.3734	0.86825
16	5433	0.26405	0.295	0.46982	7.3104	0.86394
18	6006	0.22051	0.247	0.39270	7.2624	0.86108
20	6537	0.18371	0.206	0.31387	7.2214	0.85962
22	7011	0.15331	0.172	0.23553	7.1874	0.85657
24	7438	0.12764	0.143	0.15534	7.1584	0.85481
26	7817	0.10605	0.119	0.07555	7.1344	0.85336
28	8150	0.08793	0.099	0.99564	7.1144	0.85213
30	8433	0.07311	0.082	0.91381	7.0974	0.85110
32	8685	0.06032	0.068	0.83251	7.0834	0.85024

Sek.	$\log \frac{e}{c}$	A	log A + 1	log kt - 1	log k + 1	k
55	0.77586	0.04195	0.62273	0.13890	0.39854	
175	0.85128	0.11737	0.06956	0.58573	0.34269	
295	0.92469	0.19078	0.28053	0.79670	0.32678	0.21221
415	1.00125	0.26734	0.42706	0.94323	0.32518	0.21144
535	1.07903	0.34512	0.53797	1.05414	0.32579	0.21173
655	1.15723	0.42332	0.62667	1.14284	0.32660	0.21213
775	1.23463	0.50072	0.69960	1.21577	0.32647	0.21206
895	1.31443	0.58052	0.76382	1.27989	0.32807	0.21285
1015	1.39412	0.66021	0.81969	1.33586	0.32939	0.21349
1135	1.46838	0.73447	0.86597	1.38214	0.32714	0.21239
1255	1.54475	0.81084	0.90993	1.42510	0.32646	0.21206
1375	1.62104	0.88713	0.94799	1.46416	0.32586	0.21177
1495	1.69947	0.96556	0.98478	1.50095	0.32631	0.21199
1615	1.77781	1.04390	1.01856	1.53474	0.32656	0.21211
1735	1.85649	1.12258	1.05022	1.56639	0.32709	0.21237
1855	1.93729	1.20338	1.08041	1.59658	0.32824	0.21293
1975	2.01773	1.28382	1.10851	1.62468	0.32911	0.21336

Anzahl der Ablesungen N = 15, Korrelationskoeffizient r = 0.9981

Relative Standardabweichung (der k-Werte, siehe letzte Spalte)

$$s_r = \pm 0.002$$

Hierzu sind zwei Bemerkungen anzubringen:

Zum einen wurden die Lösungen der Komponenten 1 Min. vor Beginn der Messung vermischt. Stellt man einige Sek. für das Mischen in Rechnung, so hat man die im unteren Teil der Tab. 13 angegebenen Zeiten. Die Min.-Angaben der oberen Hälfte sind willkürlich zur praktischeren Handhabung festgesetzt worden.

Zum anderen steht A für den Ausdruck der Klammer in der Gleichung der Umsetzung 2. Ordnung, die vorige Seite angegeben wurde.

Hier erhält man unmittelbar die Geschwindigkeitskonstante der bimolekularen Cycloaddition. Nach Mittelwert-Bildung ergibt sich:

$$k_2 = 0.212 \text{ (l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}\text{)}$$

Die graphische Darstellung erfolgt durch Auftragen von $\log \frac{e}{c}$ gegen die Zeit (Abb. 21).

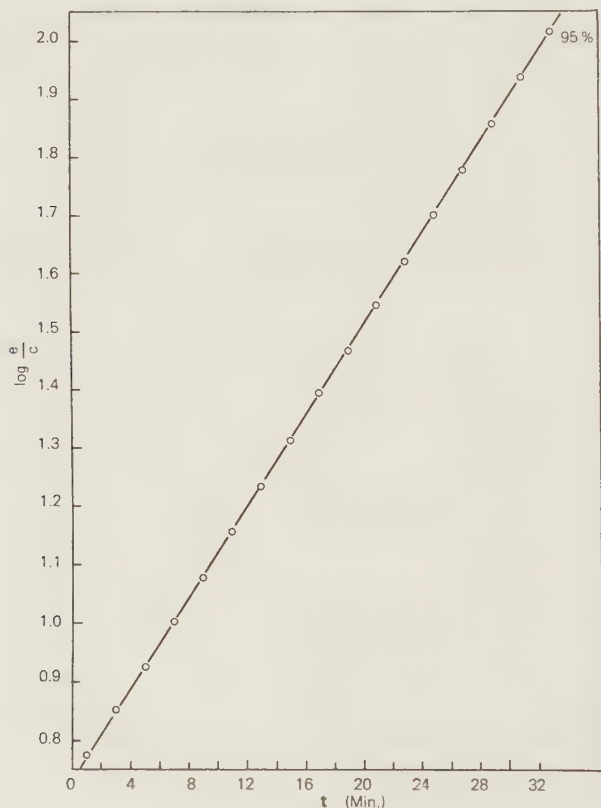


Abb. 21 Graphische Darstellung der kinetischen Messung der Tab. 13

Für die schnelleren konnte man, wie beschrieben, nur 3 Meßpunkte gewinnen. Als Beispiel dient die Umsetzung von Cycloheptatrien (1) mit Azodicarbonsäurephenylimid (17b) bei 40°.

Tabelle 14 Umsetzung von 1 mit 17b in Essigester bei 40°, gemessen in der 5 cm-Klvette, $e_0 = 8,3913 \text{ mMol/l}$, $c_0 = 1,2807 \text{ mMol/l}$,
 $e_0 - c_0 = 7,1106 \text{ mMol/l}$

$$\log \frac{2,303}{e_0 - c_0} = 0,51025-1 \quad \log \frac{c_0}{e_0} = 0,18362-1$$

t	38	78	116
D	3200	5700	7500
E	0,4949	0,24413	0,12494
E _k	0,4929	0,24213	0,12294
c	0,600	0,280	0,140
log c	0,77815-1	0,44716-1	0,14613-1
e	7,7106	7,3906	7,2506
log e	0,88709	0,86868	0,86038
log $\frac{e}{c}$	1,10894	1,42152	1,71425
A	0,29256	0,60514	0,89787
log A	0,46621-1	0,78186-1	0,95322-1
log kt	0,97646-2	0,29211-1	0,46347-1
log k	0,39668-3	0,40002-3	0,39901-3
k	2,4928	2,5120	2,5062

Anzahl der Ablesungen N = 3

Korrelationskoeffizient r = 0,9916

Relative Standardabweichung (der k-Werte, siehe letzte Zeile)

$$s_r = \pm 0,004$$

Nach Mittelwert-Bildung ergibt sich

$$k_2 = 2,50 \text{ (l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}\text{)}$$

Fehlerbetrachtung (134): Bei den Tabellen des folgenden Abschnitts sind die mittleren relativen Fehler der Aktivierungsparameter angegeben. Der von der Abweichung der Temperaturdifferenz herrührende Anteil dürfte $\pm 1\%$ kaum übersteigen. Weitaus größeren Einfluß haben die Abweichungen der RG-Konstanten. Man sieht, daß mit der Schnelligkeit der Umsetzung auch der Fehler zunimmt, was apparativ bedingt ist.

C. Meßergebnisse

1. Cycloheptatrien

Die Addition von Cycloheptatrien (1) an 17 erfolgte in den 5-cm-Küvetten. Es wurden die zu 3 bestimmten Extinktionen gehörenden Zeitintervalle gemessen, indem man die Umsetzungen 5mal wiederholte. Die aus den Daten der Tab. 15 ermittelten EYRING-Parameter findet man in Tab. 6 (S.45).

Tabelle 15 Umsetzung von 1 mit 17 in Essigester

Dienophil	Temperatur ° C	c ₀ mMol/l	e ₀ mMol/l	10 • k ₂ l/Mol • sec	Fehler- belastung %
<u>17 a</u>	25	1.5876	11.673	5.19	2
	40	1.6979	11.716	8.90	3
<u>17 b</u>	25	1.2040	10.553	15.1	4
	40	1.2807	8.391	25.0	4

Der Fehler beträgt für 17 a $\Delta (\Delta H^\ddagger) = \pm 0.3 \text{ kcal/Mol}$ $\Delta (\Delta S^\ddagger) = \pm 1 \text{ Clausius}$
17 b ± 0.3 ± 1

Zum Vergleich die Umsetzung von Cyclohexadien-(1.3) mit Azodicarbonsäure-phenylimid in Essigester bei 25°, gemessen in der 5-cm-Küvette:

$$c_0 = 0.6285 \text{ mMol/l}$$

$$e_0 = 0.7348 \text{ mMol/l}$$

$$k_2 = 700 \text{ (l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}\text{)}$$

Da nur 12 Sek. bis zum Ende der 4. Halbwertszeit zur Verfügung stehen, wurde auf Messungen bei höheren Temperaturen verzichtet. Der vorstehende Wert hier ist sicher mit großem Fehler behaftet.

2. Cycloheptatrien-carbonsäureester

Die Additionen des Cycloheptatrien-carbonsäure-(1)-methylesters (29b) an die beiden Azokörper waren langsam, wurden in den 2-cm-Küvetten durchgeführt und nach pseudoerster Ordnung ausgewertet (Tab. 16). Aktivierungsdaten in Tab. 7 und 8 (S.45, 46).

Tabelle 16 Umsetzung von 29b mit 17 in Essigester

Dienophil	Temperatur °C	c ₀ mMol/l	e ₀ mMol/l	10 ² · k ₂ l/Mol · sec	Fehler- belastung %
<u>17a</u>	25	3.0829	36.357 30.830	1.63 1.66	2
	40	1.2381 3.0776	28.999 36.889	3.63 3.25	10
	25	3.0716	38.287 23.472 29.997	3.69 3.72 3.71	1
<u>17b</u>	40	2.1946	26.835 21.375	7.90 8.25	4

Der Fehler beträgt für 17a $\Delta(\Delta H^\ddagger) = \pm 0.9 \text{ kcal/Mol}$ $\Delta(\Delta S^\ddagger) = \pm 2 \text{ Clausius}$
17b ± 0.4 ± 1

Auch beim Cycloheptatrien-carbonsäure-(2)-methylester (32b) Umsetzung und Auswertung nach erster Ordnung; Aktivierungsparameter in Tab. 7 und 8 (S. 45,46).

Tabelle 17 Umsetzung von 32b mit 17 in Essigester

Dienophil	Temperatur °C	c ₀ mMol/l	e ₀ mMol/l	10 ² · k ₂ l/Mol · sec	Fehler- belastung %
<u>17a</u>	25	3.0829	29.898 39.253	3.40 3.32	3
	40	3.0776	30.031 41.036	7.45 7.53	1
	25	3.0716	29.298 22.640	7.77 8.07	4
<u>17b</u>	40	2.1946	21.674 30.197 23.339	18.90 17.30 17.61	7

Der Fehler beträgt für 17a $\Delta(\Delta H^\ddagger) = \pm 0.3 \text{ kcal/Mol}$ $\Delta(\Delta S^\ddagger) = \pm 1 \text{ Clausius}$
17b $\pm 0,6$ ± 2

Schneller als die Umsetzungen mit den beiden erstgenannten Estern verliefen die mit dem Cycloheptatrien-carbonsäure-(3)-methylester (35b). Sie wurden in der 5-cm-Küvette bis auf eine Ausnahme nach 2. Ordnung gemessen und ausgewertet (Tab. 18). Bezüglich der Aktivierungsparameter sei wieder auf Tab. 7 und 8 (S. 45, 46) verwiesen.

Tabelle 18 Umsetzung von 35b mit 17 in Essigester

Dienophil	Temperatur °C	c ₀ mMol/l	e ₀ mMol/l	10 · k ₂ l/Mol · sec	Fehler- belastung %
<u>17a</u>	25	1.5876	7.7507	2.11	1
			8.6030	2.12	
	40	1.6979	6.4856	4.03	6
			7.6308	4.27	
<u>17b</u>	25	1.5749	6.6454	3.88	3
			5.9263	3.84	
	40	0.6299	5.3270	3.78	3
			5.7665	7.49	
		1.2807	5.6733	7.74	

Der Fehler beträgt für 17a $\Delta(\Delta H^\ddagger) = \pm 0.5 \text{ kcal/Mol}$ $\Delta(\Delta S^\ddagger) = \pm 1 \text{ Clausius}$
17b ± 0.3 ± 1

Der Cycloheptatrien-carbonsäure-(7)-methylester 25a und -äthylester 25b waren wieder sehr schnell. Messung und Auswertung genauso wie beim Cycloheptatrien selbst (Tab. 19, 20, 7 und 8).

Tabelle 19 Umsetzung von 25a mit 17 in Essigester

Dienophil	Temperatur °C	c ₀ mMol/l	e ₀ mMol/l	k ₂ l/Mol · sec	Fehler- belastung %
<u>17a</u>	25	1.5225	2.3652	7.97	3
	40	1.4857	2.2080	12.88	5
<u>17b</u>	25	1.5675	2.3652	19.13	3
	40	1.5493	2.4184	28.74	3

Der Fehler beträgt für 17a $\Delta(\Delta H^\ddagger) = \pm 0.4 \text{ kcal/Mol}$ $\Delta(\Delta S^\ddagger) = \pm 1 \text{ Clausius}$
17b ± 0.2 ± 1

Tabelle 20 Umsetzung von 25b mit 17 in Essigester

Dienophil	Temperatur °C	c ₀ mMol/l	e ₀ mMol/l	k ₂ l/Mol • sec	Fehler- belastung %
<u>17a</u>	25	1.5225	1.9817	8.82	7
	40	1.4857	1.9001	13.17	9
<u>17b</u>	25	1.5675	1.9817	19.41	8
	40	1.5493	2.1059	30.46	4

Der Fehler beträgt für 17a $\Delta(\Delta H^\ddagger) = \pm 0.6 \text{ kcal/Mol}$ $\Delta(\Delta S^\ddagger) = \pm 2 \text{ Clausius}$
17b ± 0.6 ± 2

3. 3.7.7-Trimethyl-2-phenyl-cycloheptatrien

3.7.7-Trimethyl-2-phenyl-cycloheptatrien (39) reagierte auch sehr schnell. Messung und Auswertung daher wie beim Cycloheptatrien selbst (Aktivierungsparameter in Tab. 9, S. 46).

Tabelle 21 Umsetzung von 39 mit 17 in Essigester

Dienophil	Temperatur °C	c ₀ mMol/l	e ₀ mMol/l	k ₂ l/Mol • sec	Fehler- belastung %
<u>17a</u>	25	1.5395	1.7915	17.63	7
	40	1.6979	1.8885	25.99	10
<u>17b</u>	25	0.6961	1.1289	60.90	10
	40	0.6404	1.0650	87.50	10

Der Fehler beträgt für 17a $\Delta(\Delta H^\ddagger) = \pm 0.8 \text{ kcal/Mol}$ $\Delta(\Delta S^\ddagger) = \pm 2 \text{ Clausius}$
17b ± 0.8 ± 2

IV. Kinetische Messungen mit Dilatometrie

A. Allgemeines

Die Dilatometrie, besonders geeignet für Reaktionen in Lösung, bei denen sich zwei Moleküle vereinigen oder ein Molekül dissoziiert, ist gewissen Beschränkungen unterworfen. So muß die Geschwindigkeitskonstante der Umsetzung in gewissen Grenzen liegen, die Reaktion muß eindeutig und ohne Nebenreaktionen verlaufen und Ausgangsstoffe sowie Produkte dürfen nicht mit dem Lösungsmittel reagieren.

Bei DIELS-ALDER-Additionen sind diese Bedingungen meist zu erfüllen und so wurde diese Methode bei diesen oft und mit Erfolg angewandt (135).

1. Dilatometer

Das Dilatometer besitzt als Reaktionsgefäß eine Glasrohr-Spirale deshalb, um die bei der Umsetzung frei werdende Wärme sogleich an die Thermostaten-Flüssigkeit, von der sie umspült wird, abgeben zu können. Abb. 22 zeigt ein solches Dilatometer (136). Zum Einfüllen sind die Enden der Spirale a mit einem Glasrohr b verbunden. Durch den Ansatz c spritzt man mit einer Injektionsspritze von 50 ccm Inhalt die Reaktionslösung. Das Ansatzstück d war schon vor dem Füllen abgeschmolzen. Ist das Dilatometer in den Teilen a, b und d blasenfrei gefüllt, so schmilzt man zuerst bei c und dann bei e, dem Ansatzstück des Überlaufgefäßes f, ab. Nach dem Abkühlen sorgt man dafür, daß auch das Ansatzstück c, das eben zugeschmolzen wurde, blasenfrei gefüllt wird. Nun soll sich nur noch eine Luftblase unmittelbar unter der Kapillare g befinden. Diese ist etwa 20 cm lang und besitzt eine geschliffene Bohrung mit 0.70 mm Durchmesser und kann gegebenenfalls graduert sein.

Nach dem Eintauchen in den bei höherer Temp. befindlichen Thermostaten dehnt sich die Reaktionslösung im Dilatometer aus, füllt die Kapillare; der überfließende Teil gelangt in das Überlaufgefäß f. Während der Umsetzung verringert sich das Volumen, was man am Absinken des Meniskusstandes der Reaktionsflüssigkeit in der Kapillare zeitlich verfolgen kann.

2. Thermostat

Das Dilatometer ist ein hochempfindliches Flüssigkeits-Thermometer. Die Volumenkontraktion ist nur dann exakt beobachtbar, wenn die Temperatur der Reaktionslösung

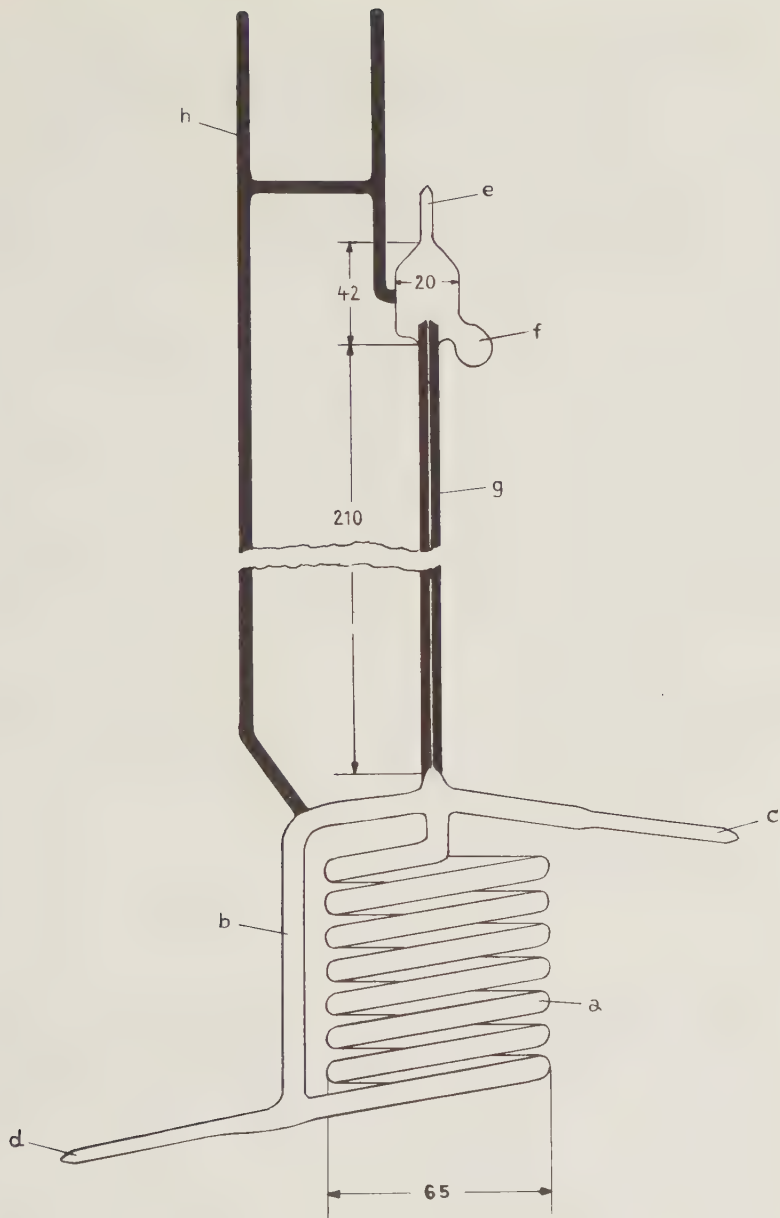


Abb. 22 Schematische Darstellung eines Dilatometers

auf $\leq 0,01^{\circ}$ konstant bleibt.

Der schon im Arbeitskreis vorhandene Thermostat besteht aus einer Glaswanne $20 \times 30 \times 60$ cm, die 30 l Diäthylenglykol faßt. Die Badflüssigkeit wird mit einem kräftigen Rührer gründlich durchgemischt. Zur Wärmeisolation befindet sich die Wanne in einem Holzkasten, eingebettet in Schlackenwolle. Die zwei gegenüberliegenden Seiten des Holzkastens besitzen Fenster, das hintere zur Beleuchtung mit einer 60 W-Soffittenlampe, das vordere zur Beobachtung der Dilatometer-Kapillare mittels eines Fernrohres, das mit einem Kathetometer fest verbunden ist. Als Heizung dient ein Tauchsieder aus DUREX-Glas (250 W), dessen Leistung von Hand mittels eines Regeltransformators so gesteuert wird, daß die Temperaturschwankungen, die an einem BECK-MANN-Thermometer abgelesen wurden, im langsamen Rhythmus von 10-15 Min. sich höchstens um $0,01^{\circ}$ meist jedoch um $0,005^{\circ}$ vom Sollwert, der mittels eines $1/10$ -Grad-Thermometers eingestellt wurde, entfernten. Diese Schwankungen erfolgten also langsam, daß man sicher sagen konnte, die Temperatur der Thermostatenflüssigkeit ist mit der im Dilatometer identisch. Das wurde bei Blindversuchen bestätigt. So konnte man den Meniskusstand temperatur-korrigieren.

Für Messungen bei 20° wird der eben beschriebene Thermostat mit einer Leitungswasser-durchflossenen Metall-Kühlschlange versehen. Da die Strömungsgeschwindigkeit des Leitungswassers schwankte, bereitet die Temperaturkonstanz einige Mühe, aber die Abweichungen vom Sollwert betrugen auch hier nie mehr als $0,01^{\circ}$.

3. Durchführung der Messung

Man wog das Dienophil (Tetracyanäthylen bzw. Dicyanmaleinimid) in einem 50-ccm-Meßkölbchen ein, löste im betreffenden Lösungsmittel und füllte bis zur Marke auf. Nachdem alles gelöst war, fügte man die in einem Röhrchen abgewogene Cycloheptatrien-Verbindung hinzu und schüttelte kräftig durch. Das, wie beschrieben, gefüllte Dilatometer fixierte man im um $0,1-0,2^{\circ}$ überheizten Thermostaten. Das Überheizen läßt einerseits soviel Flüssigkeit in das Überlaufgefäß fließen, daß der Meniskusstand bei der Meßtemperatur sich schon in demjenigen Bereich der Kapillare befand, der zur Messung geeignet ist; andererseits, daß bald nach dem Einsetzen des Dilatometers, das sich ja im Thermostaten auf die Meßtemperatur erwärmt, die Solltemperatur erreicht wurde.

Für Messungen bei 20° benutzte man statt des Meßkölbchens einen Erlenmeyerkolben mit Schliffverschluß, der mit dem Dienophil und mit 50 ccm Lösungsmittel beschickt

wurde. Das Vermischen mit der Cycloheptatrien-Verbindung und das Füllen des Dilatometers erfolgte erst nach Kühlung mit Eis-Kochsalz-Mischung. Der Thermostat wurde hier nur um $0,01^{\circ}$ über den Sollwert überheizt.

Das Ablesen des Meniskusstandes erfolgte während dreier Halbwertszeiten in regelmäßigen Zeitabschnitten; gleichzeitig kontrollierte man am BECKMANN-Thermometer die Temperatur. 10-30 Ablesungen des Meniskusstandes, je nach Schnelligkeit der Reaktion, wurden temperaturkorrigiert. Nach 10 Halbwertszeiten (99,9proz. Umsatz) ergab sich der Endpunkt h_{∞} . Zur Bestimmung der Temperaturkorrektur heizte man den Thermostaten um $0,1^{\circ}$ höher und bestimmte die dazugehörige Verschiebung des Meniskus.

Der gemessene Endpunkt h_{∞} stimmte für die Reaktionen bei 20° mit dem berechneten (Berechnung aus mehreren Wertepaaren der Messung, die jeweils durch gleiche Zeitintervalle getrennt sind) überein, für die bei 55° bzw. 70° nicht. Für die höheren Temperaturen war eine zeitliche Konstanz des h_{∞} nicht zu erzielen. Die Wanderung des Meniskusstandes betrug je nach Konzentration des Tetracyanäthylens bzw. Dicyanmaleinimids in Essigester bis zu 0,01 mm/Min. und in Tetrahydrofuran bis zu 0,02 mm/Min. Im letzteren Falle wurde dies durch einen Blindversuch bestätigt. Das Absinken des Meniskus einer Lösung von 2,05 g Tetracyan-äthylen in 50 ccm Tetrahydrofuran während 24 Stdn. betrug 0,004 mm/Min. Bei der Lösung von 2,24 g Tetracyan-äthylen in 50 ccm Essigester blieb der Meniskusstand während 43 Stdn. völlig unverändert. Die bei den kinetischen Messungen beobachteten Wanderungen des Endwertes müssen also in einer noch ungeklärten Weiterreaktion des überschüssigen Dienophils mit dem Addukt gesucht werden.

4. Auswertung

Nun konnte man die Messung auswerten nach Gleichung VII von S. 39. Als Beispiel sei eine Umsetzung von 3,7,7-Trimethyl-2-phenyl-cycloheptatrien (39) mit Tetracyan-äthylen in Tab. 22 aufgeführt.

Tabelle 22 Umsetzung von 39 mit Tetracyanäthylen in Tetrahydrofuran bei 70°

70° = 3000 D° h_∞ = 2083 (berechnet)

Min.	D°	h _u	h _t	h _t -h _∞	log (h _t -h _∞)	Δ log	10 ⁵ · $\frac{1}{t}$ Δ log
0	3000	2708	2708	625	2.79588		
5	3004	2690	2685	602	2.77960	0.01628	325.6
10	3002	2667	2664	581	2.76418	0.03170	317.0
20	3000	2621	2621	538	2.73078	0.06510	325.5
25	3000	2603	2603	520	2.71600	0.07988	319.5
35	3000	2568	2568	485	2.68574	0.11014	314.6
45	2999	2530	2531	448	2.65128	0.14460	321.3
55	3000	2502	2502	419	2.62221	0.17367	315.7
65	3000	2473	2473	390	2.59106	0.20482	315.1
75	3000	2445	2445	362	2.55871	0.23717	316.2
85	2999	2417	2418	335	2.52504	0.27084	318.6
95	3001	2398	2397	314	2.49693	0.29895	314.6
115	3000	2353	2353	270	2.43136	0.36452	316.9
135	3000	2318	2318	235	2.37107	0.42481	314.6
155	3000	2288	2288	203	2.31175	0.48413	312.3
175	3000	2258	2258	175	2.24304	0.55284	315.9
195	3006	2243	2235	152	2.18184	0.61404	314.8
215	2998	2211	2214	131	2.11727	0.67851	315.5
235	3000	2197	2197	114	2.05690	0.73898	314.4
255	3000	2181	2181	98	1.99123	0.80465	315.4
∞	3000	2032					
	2817	1791					
	2990	2020					

Anzahl der Ablesungen N = 19

Korrelationskoeffizient r = 0.9999

Relative Standardabweichung (der k-Werte, siehe letzte Spalte)

s_r = ± 0.011

Die in der 2. Spalte angegebenen Werte von D° beziehen sich auf die Temperatur des BECKMANN-Thermometers. Am 1/10-Grad-Thermometer hatte man 70,0° eingestellt, was auf dem Beckmann-Thermometer fast 3° (relative Einstellung) ergab. Nun regulierte man die Temperatur fein ein, so daß man 3.000° eingestellt hatte. Der Einfachheit halber wurde das Komma weggelassen, so daß man 1 D° = 1.0 · 10⁻³ Grad hat.

Genauso verfährt man mit der Höhe des Meniskusstandes. Man legt fest, daß 1 h_u = 0.1 mm beträgt, so daß man sich auch hier das Komma erspart.

Die Temperaturkorrektur ergibt sich aus den letzten 3 Werten, die nach Abschluß der Reaktion bestimmt wurden. Man erhält 1 D° = 1.32 h_u. Damit kann man die korrigier-

ten Höhen h_t angeben. $\Delta \log$ ist die Kurzschreibweise für die Differenz $\log (h_0 - h_\infty) - \log (h_t - h_\infty)$, siehe Gleichung VII (S. 39).

Die letzte Spalte bietet die Geschwindigkeitskonstante pseudoerster Ordnung. Nach Umrechnung erhält man

$$k_d = 1.217 \cdot 10^{-4} \text{ (sec}^{-1}\text{)}$$

Unter den S. 37 skizzierten Voraussetzungen gilt für k_d Gleichung V:

$$k_d = k_1 \cdot \frac{k_2}{k_{-1}} [D]$$

Setzt man $\frac{k_2}{k_{-1}} = k'_2$; so hat man $k'_2 = \frac{k_d}{[D]}$

wobei k'_2 die Brutto-Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung ist.

Zur Bestimmung der Konzentration der Überschuß-Komponente während der Reaktion ist man übereingekommen, von der Einwaage-Konzentration D_0 5/8 der Konzentration der Unterschlußkomponente c_0 abzuziehen, da meistens erst dann mit der dilatometrischen Messung begonnen werden kann, wenn 1/4 der Reaktion bereits abgelaufen ist (66). Die Werte für $[D]_{\text{korrr}}$ in den folgenden Tabellen beziehen sich auf diese mittlere Konzentration.

Die $[D]_{\text{korrr}}$ -Werte der Tabellen sind auch temperaturkorrigiert, soweit bei höherer als Raumtemperatur gemessen wurde. Bei Tetrahydrofuran (4) ergibt sich für 70° eine Volumenausdehnung von 5.5%, bei Essigester (137) für 55° bzw. 70° eine solche von 4.8% bzw. 6.9%, ausgehend von der Basis-Temp. von 20°.

Bei den 20°-Messungen wurde das Tetracyanäthylen in 50 ccm Lösungsmittel gelöst. Die nach dem Lösen eingetretene Volumenvermehrung wurde in einer Versuchsreihe beobachtet (Tab. 23). Die dadurch bedingte Korrektur der Konzentrationsangaben ist bei den Werten für $[D]_{\text{korrr}}$ in den folgenden Tabellen ebenfalls berücksichtigt.

Tabelle 23 Volumenvermehrung beim Auflösen steigender Mengen Tetracyanäthylen in 20,00 ccm Tetrahydrofuran bei 20°

Tetracyanäthylen g	Endvolumen ccm
0,5104	20,40
1,0207	20,80
1,5304	21,20
2,0401	21,75
2,5493	22,20

B. Ergebnisse

1. Cycloheptatrien-carbonsäure-(7)-äthylester (25b)

Tabelle 24 RG-Konstanten und Konzentrationen für die Umsetzungen von 25b (205,3 mg in 50 ccm Lösung, 25 mMol/l) mit Tetracyanäthylen in Tetrahydrofuran bei 20°

Nr.	Tetracyanäthylen			[D] _{kor} (mMol/l)	10 ⁴ .k _d (sec ⁻¹)	10 ⁴ .k' ₂ (l/Mol · sec)
	mg	mMol/l	Molverh.			
1	801	125	5	108,1	5,2	47,7
2	1601	250	10	228,7	11,9	52,0
3	2402	375	15	345,8	18,9	54,6
4	3203	500	20	459,9	25,2	54,8
5	4804	750	30	678,4	36,9	54,4

2. Cycloheptatrien-carbonsäure-(2)-äthylester (32c)

Die präparative Umsetzung lieferte kein Addukt, sondern war mit Dunkelfärbung und Verharzung verbunden. Der Mißerfolg der kinetischen Verfolgung war daher nicht unerwartet. Der zweimal destillierte Carbonester 32c wurde mit Tetracyanäthylen 1:15 in Essigester bei 70° umgesetzt, wobei sich die Reaktionslösung über rotbraun nach schwarzbraun verfärbte. Die Volumenkontraktion war weitaus größer als normal; selbst nach 23 ccm nahm der Meniskusstand weiter ab.

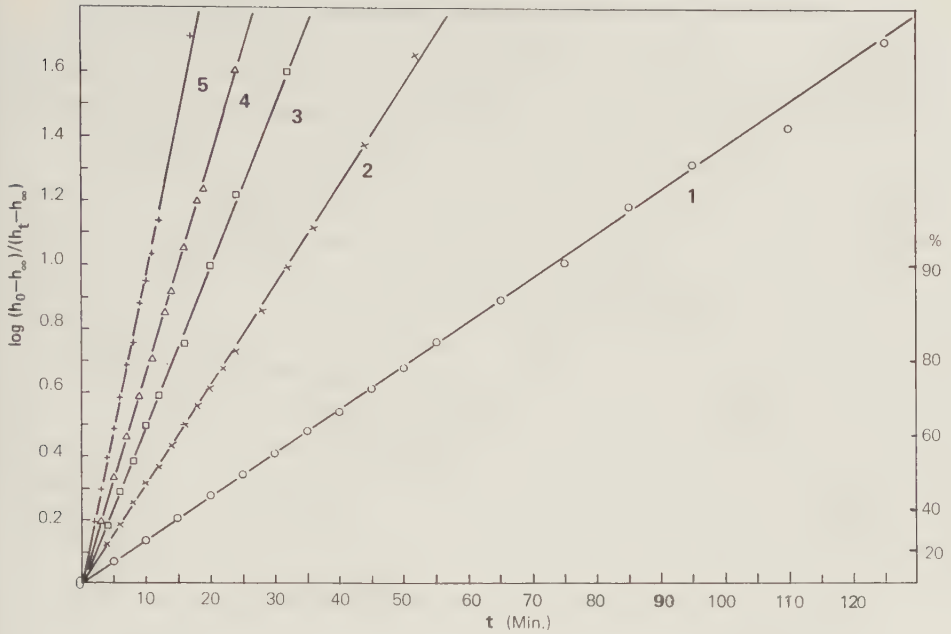


Abb. 23 Graphische Darstellung der kinetischen Versuche der Tab. 24

3. Cycloheptatrien-carbonsäure-(3)-äthylester (35c)

Tabelle 25 RG-Konstanten und Konzentrationen für die Umsetzungen von 35c
(328.4 mg in 50 ccm Lösung, 40 mMol/l) mit Tetracyanäthylen in
Essigester

Nr.	Temperatur °C	Tetracyanäthylen			[D] korrr (mMol/l)	$10^4 \cdot k_d$ (sec ⁻¹)	$10^4 \cdot k'_2$ (1/Mol · sec)
		mg	mMol/l	Molverh.			
1	55	1281	200	5	167.0	1.99	11.92
2		2562	400	10	357.8	4.02	11.24
3		3843	600	15	548.7	6.32	11.52
4		5124	800	20	739.5	8.68	11.74
5		6405	1000	25	930.3	11.60	12.47
6	70	2562	400	10	350.7	8.68	24.74
7		7686	1200	30	1074.4	29.46	27.42

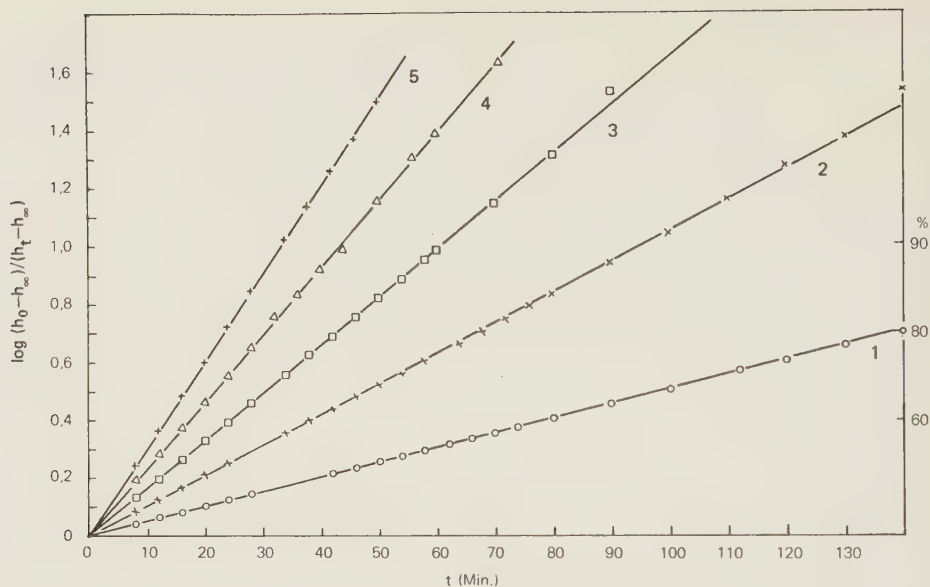


Abb. 24 Graphische Darstellung der dilatometrischen Versuche Nr. 1 - 5 der Tab. 25

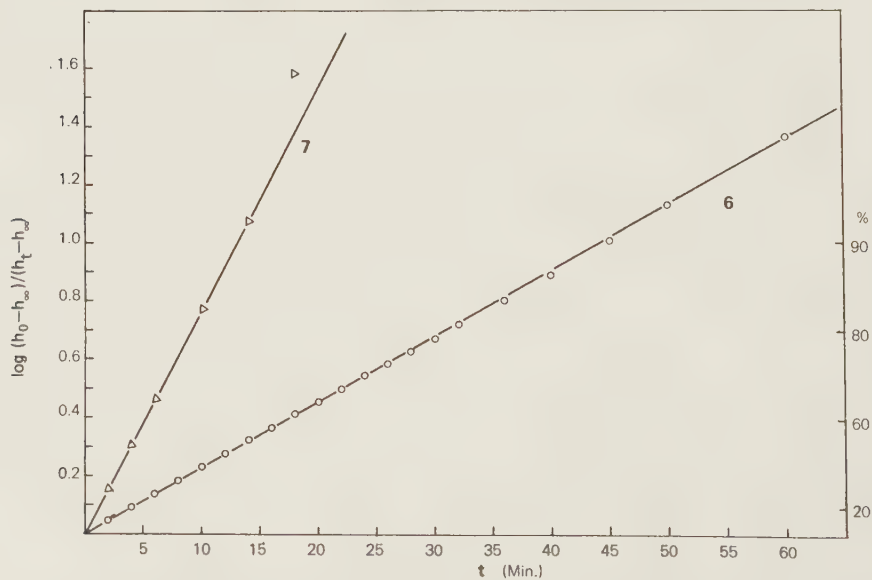


Abb. 25 Graphische Darstellung der dilatometrischen Versuche Nr. 6 u. 7 der Tab. 25

4. Mischung von 1- und 3-Phenyl-cycloheptatrien

Die Probe (65) bestand aus 97.5% der Phenyl-cycloheptatriene und 2.5% Diphenyl. Das Gemisch der Phenyl-cycloheptatriene enthielt 82% des 3- und 18% des 1-Isomeren.

Trotz vieler Versuche gelang keine verlässliche Messung. Die Umsetzung ist für die dilatometrische Methode viel zu schnell. Wie aus Abb. 26 ersichtlich, kann man von der reaktiveren Komponente immer nur den letzten Teil bzw. den Schluß der Reaktion sehen, der schon mit der Anfangsumsetzung der langsamer reagierenden überlappt. Die letztere ist die nur zu 18% vorhandene 1-Phenyl-Verbindung.

Tabelle 26 Konzentrationen für die Umsetzungen einer Mischung von 1- und 3-Phenyl-cycloheptatrien (215.7 mg in 50 ccm Lösung, 25 mMol/l) mit Tetracyanäthylen in Tetrahydrofuran bei 20°

Nr.	Tetracyanäthylen		
	mg	mMol/l	Molverh.
1	801	125	5
2	1601	250	10
3	2402	375	15
4	3203	500	20
5	4804	750	30

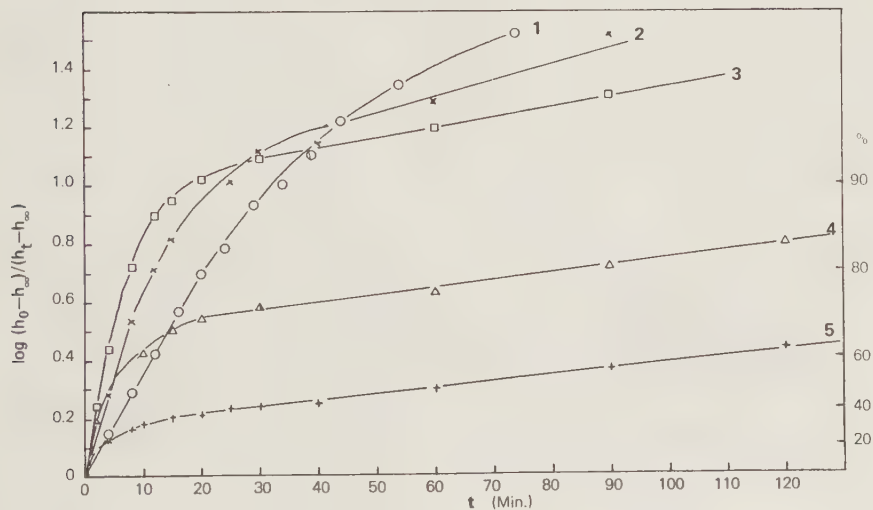


Abb. 26 Graphische Darstellung der dilatometrischen Versuche der Tab. 26

5. 3.7.7-Trimethyl-2-phenyl-cycloheptatrien (39)

Tabelle 27 RG-Konstanten und Konzentrationen für die Umsetzungen von 39
(262.9 mg in 50 ccm Lösung, 25 mMol/l) mit Tetracyanäthylen
in Tetrahydrofuran bei 70°

Nr.	Tetracyanäthylen			[D] korrr (mMol/l)	$10^5 \cdot k_d$ (sec ⁻¹)	$10^5 \cdot k'_2$ (l/Mol · sec)
	mg	mMol/l	Molverh.			
1	801	125	5	103.7	6.3	60.8
2	1601	250	10	222.2	12.2	54.8
3	2402	375	15	340.6	18.1	53.0
4	3203	500	20	458.4	25.2	54.9
5	4003	625	25	577.6	34.3	59.4
6	4804	750	30	695.6	42.4	60.9

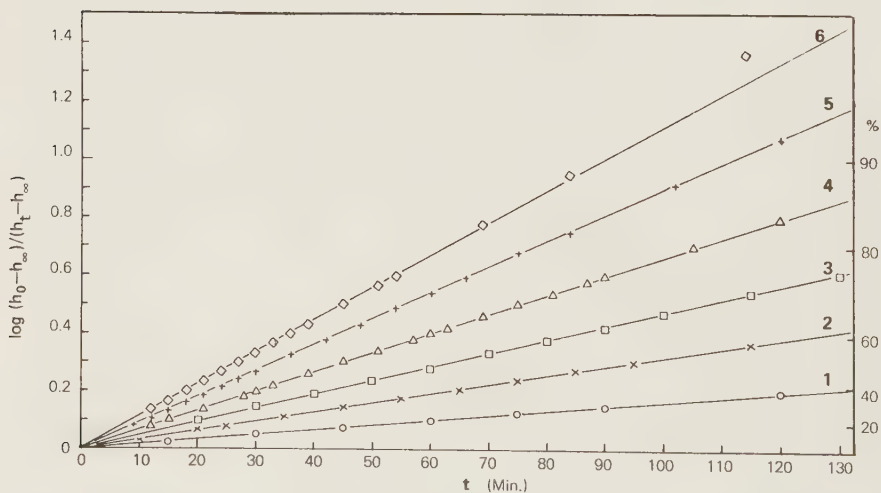


Abb. 27 Graphische Darstellung der dilatometrischen Versuche der Tab. 27

Tabelle 28 RG-Konstanten und Konzentrationen für die Umsetzungen von 39
(262.9 mg in 50 ccm Lösung, 25 mMol/l) mit Tetracyanäthylen
in Essigester bei 70°

Nr.	Tetracyanäthylen			[D] korrr (mMol/l)	10 ⁴ .k _d (sec ⁻¹)	10 ⁴ .k' ₂ (l/Mol · sec)
	mg	mMol/l	Molverh.			
1	801	125	5	102.3	1.09	10.67
2	1601	250	10	219.2	2.03	9.26
3	2402	375	15	336.2	3.37	10.03
4	3203	500	20	453.1	4.62	10.21
5	4003	625	25	570.0	6.35	11.14
6	4804	750	30	687.0	8.17	11.89

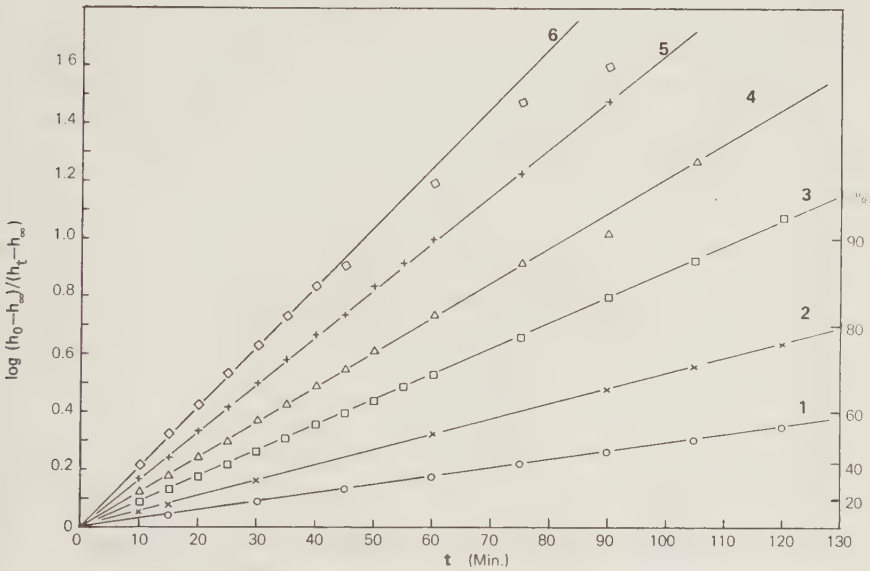


Abb. 28 Graphische Darstellung der dilatometrischen Versuche der Tab. 28

Tabelle 29 RG-Konstanten und Konzentrationen für die Umsetzungen von 39
(262.9 mg in 50 cem Lösung, 25 mMol/l) mit Dicyan-maleinimid
in Tetrahydrofuran bei 70°

Nr.	Dicyan-maleinimid			$[D]_{\text{korrr}}$ (mMol/l)	$10^5 \cdot k_d$ (sec ⁻¹)	$10^5 \cdot k_2$ (l/Mol · sec)
	mg	mMol	Molverh.			
1	919	125	5	103.7	4.45	42.93
2	1839	250	10	222.2	8.68	39.07
3	2758	375	15	340.6	16.50	48.45
4	3678	500	20	458.4	25.71	56.00

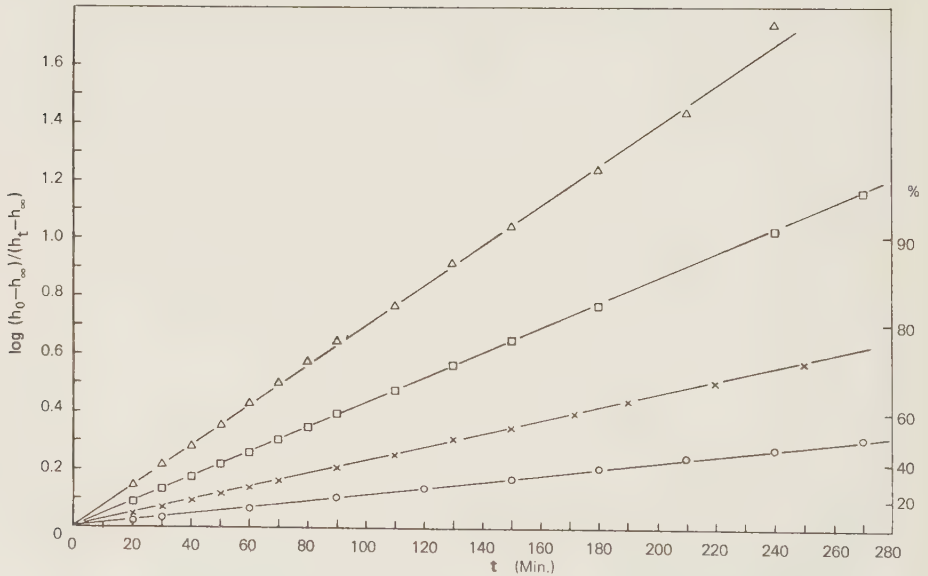


Abb. 29 Graphische Darstellung der dilatometrischen Versuche der Tab. 29

C. Dilatometrie bei Raumtemperatur

Die oben aufgeführten Messungen der Umsetzung des Cycloheptatrien-carbonsäure-(7)-äthylesters mit Tetracyanäthylen wurden noch in dem ursprünglichen Thermostaten durchgeführt. Die folgende Konstruktion erwies sich als überlegen.

1. Aufbau des Thermostaten

Ein Zylinder (138) von 30 cm Außendurchmesser und einer Höhe von 45 cm, geformt aus 5 mm dicken Plexiglas, erhielt eine 12 mm starke Bodenplatte aus dem gleichen Material. Dieses Badgefäß, das 25 l dest. Wasser enthielt, befand sich in einem STYROPOR-Block (139) (Abb. 30). Zur besseren Temperatur-Konstanz wurde er mit einer STYROPOR-Platte abgedeckt, die zum schnellen Einbau des Dilatometers in der Mitte geteilt war. Beide Hälften waren mit Löchern in bestimmter Anordnung versehen, um Dilatometer, ein 0.1° -Thermometer, BECKMANN-Thermometer, einen zweiteiligen Flügelrührer und einen Rückflußkühler (aus Kupfer) aufzunehmen. Durch diesen pumpte ein normaler Laborthermostat dest. Wasser von bestimmter Temperatur. Dadurch konnte man sich den Einbau einer Heizspirale ersparen.

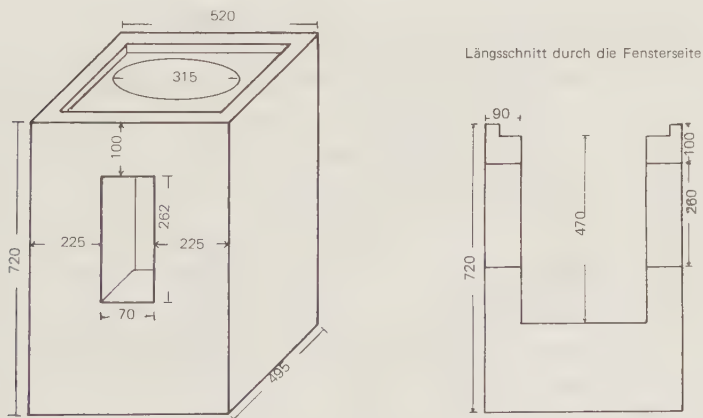


Abb. 30 STYROPOR-Block des Thermostaten für 20° ; Maße in mm

Zur Beobachtung des Dilatometers wurden im Block gegenüberliegend zwei Fenster ausgespart, in die zur besseren Wärmeisolierung je zwei Plexiglas-Scheiben eingelassen wurden. Mittels eines in 40 cm Entfernung aufgestellten Kathetometers (140) wurde der Meniskusstand in der Kapillare des Dilatometers auf 0,01 mm genau gemessen.

Nach 1 stdg. Thermostatisierung stellte sich eine Temp. von 20° ein, die pro Min. Schwankungen von 0,005° unterworfen war. Eine bessere Kontaktfläche des Kühlsystems als die des Kupfer-Rückflußkühlers ermöglichte eine Wendel 40 x 7,5 cm aus 7 mm-Kupferrohr (141).

Ein Glockenrührer (142) erwies sich dem ursprünglich verwendeten Flügelrührer überlegen. Der Antriebsmotor (143) wurde an einem vom übrigen Aufbau unabhängigen Stativ befestigt. So konnten die vom Rührer ausgehenden Vibrationen nicht auf die anderen Geräte übergreifen. Zusätzlich zum BECKMANN-Thermometer wurde ein Thermistor für 20°, angeschlossen an das Eletron-Universal-Temperaturmeßgerät (144), benutzt. Mit diesen Maßnahmen wurden die Temp.-Schwankungen, abgelesen am elektronischen Meßgerät, auf 0,001° im Sekunden-Rhythmus vermindert.

Nach Einhängen eines Dilatometers, das bei 0° mit einer Lösung von Azodicarbonsäure-phenylimid gefüllt wurde, änderte sich die Badtemp. um 0,02°.

2. Kinetische Versuche mit Cycloheptatrien-carbonsäureestern

In 50 ccm Essigester wurden 2,63 g (15,0 mMol) Azodicarbonsäure-phenylimid (17b) gelöst und 0,227 g (1,51 mMol) Cycloheptatrien-carbonsäure-(1)-methylester (29b) zugegeben. Mit dieser Lösung wurde das Dilatometer gefüllt und dieses durch Eiswasser auf 0° abgekühlt; man gab noch etwas von der Lösung dazu und schmolz das Dilatometer ab. Als sich das Dilatometer 20 Min. später im Thermostaten bei 20,00° befand, wurde in 4 Stdn. keine Veränderung des Meniskusstandes festgestellt. Die Cycloaddition war bereits abgeschlossen, wie die präparative Aufarbeitung ergab. Dazu wurde der Dilatometer-Inhalt mit Chloroform auf das doppelte Volumen verdünnt. Nach Zugabe einiger Tropfen Hydrazin entfärbte sich die Lösung, die 3mal mit 2N HCl, 3mal mit 2N NaOH und 2mal mit Wasser ausgeschüttelt wurde. Nach Trocknen mit Magnesiumsulfat und Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. hinterblieb ein Rückstand, der sich nach Umkristallisieren aus Methanol im Misch-Schmp. und IR-Spektrum mit 31b identisch erwies.

Derselbe Versuch wurde auch mit 0,225 g (1,50 mMol) Cycloheptatrien-carbonsäure-(2)-äthylester (32b) und 2,634 g (15,0 mMol) Azodicarbonsäure-phenylimid (17b) in

50 ccm Essigester unternommen. Das Einhängen des Dilatometers in das 20°-Bad erfolgte 15 Min. nach dem Zusammengeben der Komponenten. Auch hier war die Reaktion bereits abgeschlossen, wie die Konstanz des Meniskusstandes lehrte. Ein unabhängiger Versuch mit gleichen Mengen wurde nach 30 Min. bei 20° wie oben aufgearbeitet und ergab 83% des Adduktes 34b (Mischprobe, IR-Vergleich).

D. Versuche zur Dilatometrie bei tiefen Temperaturen

1. Bau eines Glas-Kryostaten

Zunächst verwendete man als Kryostaten ein doppelwandiges zylindrisches Gefäß aus PYREX-Glas (Abb. 31). Es befand sich in einem diesen Maßen angepaßten Block aus STYROPOR. Dieser war von einem Käfig aus Stativstangen umgeben, an denen Motor, Rührer, die Thermometer und das Dilatometer befestigt werden konnten. Das Glasgefäß war mittels Siliconschläuchen an eine Kältemaschine (145) dergestalt angeschlossen, daß die Kühlsole (Methanol) durch das innerhalb des Glasmantels befindliche Glasrohr einströmte, diesen füllte und oben an der entgegengesetzten Seite wieder abfloß, so daß die Kühlsole in geschlossenem Kreislauf umgepumpt wurde. Zur Kälteisolierung steckten die Siliconschläuche in Moosgummi und dieses war wiederum mit Schaumgummi umhüllt.

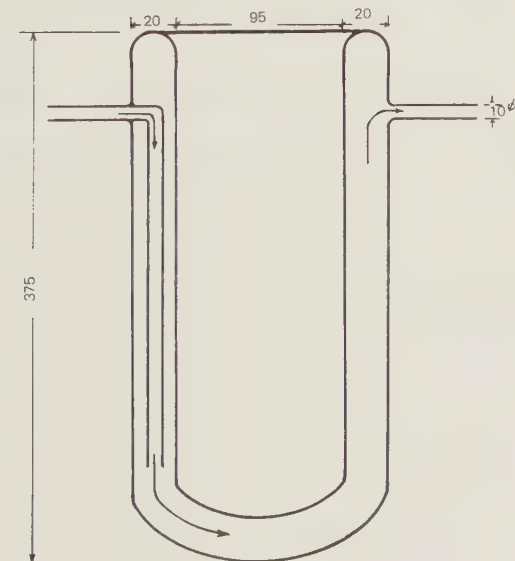


Abb. 31 Glasgefäß für den Kryostaten

Das Glasgefäß wurde mit 2,5 l Methanol als Badflüssigkeit gefüllt. Trockenes Methylcyclohexan bewährte sich nicht, da aus der Luft einkondensiertes Wasser die Badflüssigkeit trübte. Da sich ein Glockenrührer (142) aus Glas nicht eignete, wurde ein solcher aus V2A-Stahl mit Kugellager und Messingglocke (Abb. 32) verwendet. Zum Antrieb diente ein Motor (143) mit 2000 Umdrehungen/Min.

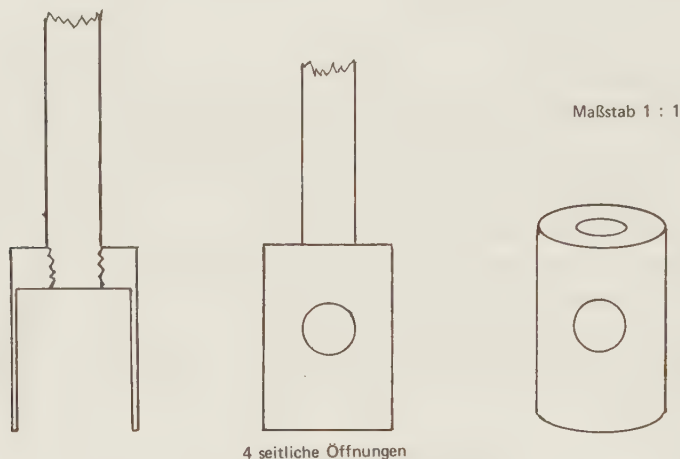
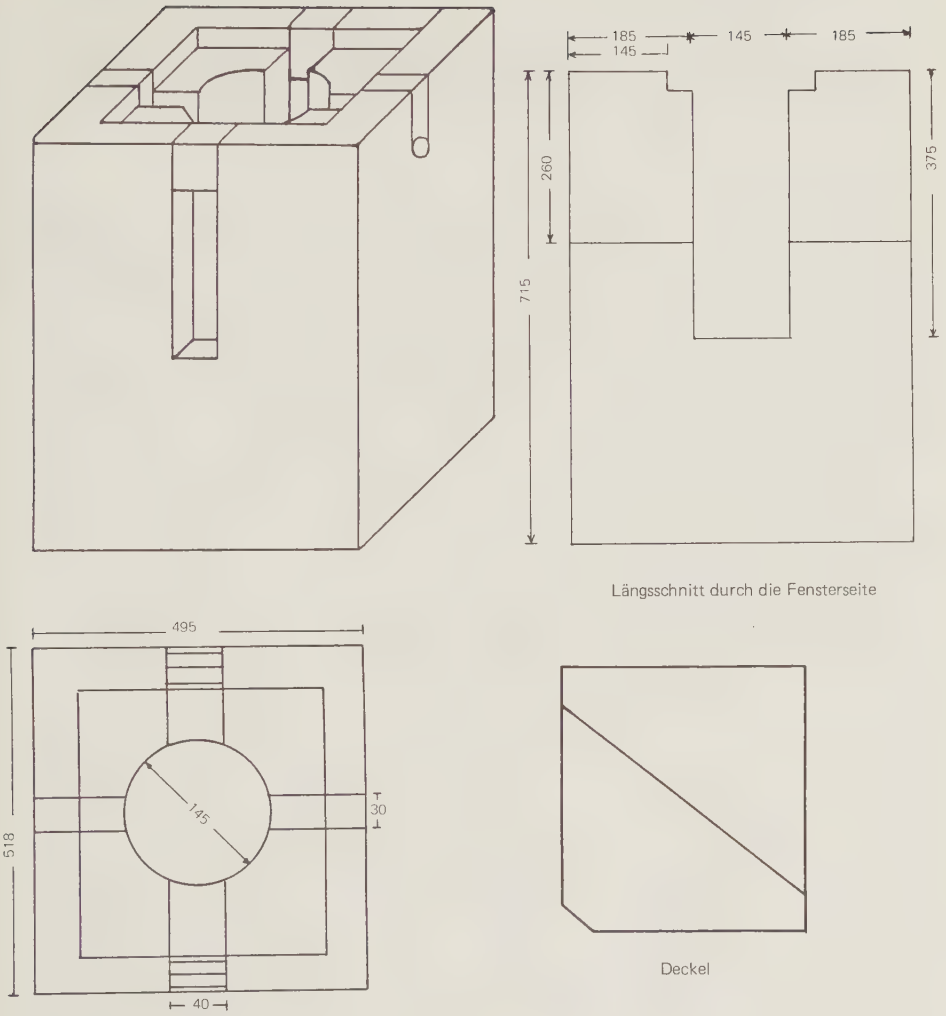


Abb. 32 Glockenrührer

Zur Beobachtung waren im Isolierblock Einschnitte angebracht (Abb. 33), die mit je 3 Plexiglas-Scheiben von 5 mm Dicke (138) verschlossen waren, die oben durch ein Stück STYROPOR zugedeckt werden konnten. Dadurch wird ein isolierender Luftraum geschaffen, der eine Vereisung der Plexiglas-Scheiben verhindert. Das auf denjenigen Teil des Glasgefäßes, das durch die Einschnitte der direkten Isolierung entzogen war, kondensierende Eis konnte man leicht von Zeit zu Zeit mit Methanol beseitigen; dieses spritzte man nach Abheben des über den Scheiben befindlichen Stücks auf die vereisten Partien des Glasgefäßes. Die Badflüssigkeit wurde mit einem 3 cm dicken Deckel aus STYROPOR bedeckt, auf dessen Unterseite 1 mm dicker Kork mit Mehlkleister (146) aufgeklebt war, um ihn vor dem das STYROPOR auflösenden Methylcyclohexan zu schützen. Der Deckel war mit verschiedenen großen Löchern in bestimmter Anordnung versehen, um das Dilatometer und die Zusatzgeräte einzuführen. Diesen Deckel teilte



Längsschnitt durch die Fensterseite

Deckel

Abb. 33 STYROPOR-Block des Glas-Kryostaten

man zweckmäßigerweise in zwei Teile. Durch den einen führte man den Rührer, das Thermometer (147) und den Thermistor des Temperaturmeßgerätes. Der andere besitzt die für das Dilatometer notwendigen Bohrungen und wird auf dieses "aufgesetzt" und gemeinsam mit ihm in den Kryostaten eingesetzt. Inzwischen ersetzt eine andere Platte diesen Teil des Deckels.

2. Bau eines Messing-Kryostaten

Da in Metallgefäßen ein schnellerer Wärmeaustausch gewährleistet ist als in solchen aus Glas, wurde versucht, einen Kryostaten aus Messing einzusetzen. Aus weitem Messingrohr wurde in der Institutswerkstatt das Gefäß der Abb. 34 angefertigt, das 3.7 l Badflüssigkeit aufnehmen konnte. Zur Beobachtung des Dilatometers waren zwei gegenüberliegende Fenster ausgespart. Zur Isolierung dieses Metallgefäßes diente ein entsprechend zugerichteter STYROPOR-Block, ähnlich dem der Abb. 33.

Diese Fenster sollten mit einem durchsichtigen Material verschlossen werden. Da sich das Metallgefäß beim Abkühlen auf -70° in seinen Abmessungen veränderte, ergaben sich gewisse Schwierigkeiten mit der Dichtung.

Zunächst verwendete man 8 mm-Plexiglas-Scheiben, die an der Messingoberfläche mit einem Klebstoff für Plexiglas (148) befestigt wurden. Dieser hielt bis -40° ; bei tieferer Temp. traten kleine Risse auf, die die Badflüssigkeit durchließen.

Gewöhnliches 4 mm-Fensterglas hat von allen Glassorten den größten Ausdehnungskoeffizienten und so hoffte man, daß die zwischen dem Metallgefäß und der Glasscheibe auftretenden Spannungen nicht gar so groß sind. Wenn man zusätzlich noch einen etwas elastischeren Klebstoff verwendete, sollten die restlichen Spannungen von diesem aufgefangen werden. Solche Scheiben wurden mit PALESIT (149), einem Spezialklebstoff für Kacheln und Fliesen auf Siliconbasis, befestigt. Dieser ermöglichte über einen Zeitraum von 24 Stdn. einen dichten Abschluß der Fenster. Der Klebstoff quoll aber in Berührung mit Methylcyclohexan auf und löste sich dann von Glas und Metall ab. Es wurde nicht geprüft, ob dieser Klebstoff im Falle von Methanol als Badflüssigkeit brauchbar gewesen wäre.

Auch eine Überdeckung der PALESIT-Klebung mit UHU-PLUS (150) brach in Berührung mit Methylcyclohexan auf. Nahm man nur UHU-PLUS, dann hielt zwar der Klebstoff, aber die Glasscheibe war den Spannungen nicht gewachsen und zersprang. Beim Glas-Kryostaten traten naturgemäß solche Schwierigkeiten nicht auf.

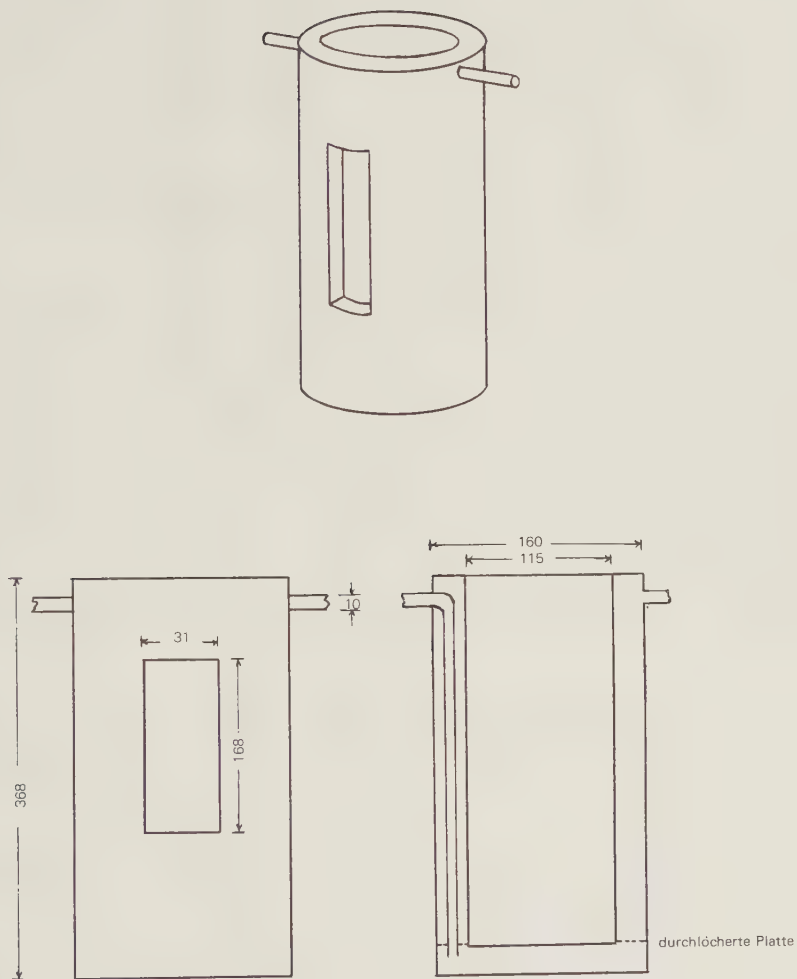


Abb. 34 Messingkryostat

3. Dilatometer mit Schliffverbindung

Bei tiefen Temperaturen ist das Dilatometer der Abb. 22 nicht mehr verwendbar. Die Reaktionspartner müssen unterhalb oder zumindest bei der Meßtemp. vereinigt werden. Da diese hier z.B. bei -70° liegen soll, wurde zunächst versucht, Vermischen und Messung im gleichen Gerät vorzunehmen. Die Konstruktion des Dilatometers der Abb. 35 lehnt sich an (136) und (151) an. Das Gerät war zusätzlich mit einem Vorratsgefäß a ausgestattet, das mittels eines Glasrohres b über einen Schliff gegen das Dilatometer abgeschlossen war. Letzteres besaß eine kalibrierte Kapillare c (152) aus DURAN-Glas von 0.5 mm innerem Durchmesser und 130 mm Länge.

Die Lösung von Azodicarbonsäure-phenylimid in Essigester wurde bei Raumtemp. in das Vorratsgefäß a gefüllt, die Schliffhülse oben aufgesetzt und mit einem Calciumchlorid-Rohr vor Feuchtigkeit Zutritt geschützt. Nach Abkühlen auf die gewünschte Temperatur wurde das Glasrohr b aus dem abschließenden 7.5 mm-Schliff herausgezogen, wodurch sich der übrige Teil des Dilatometers mit der Lösung füllte und ein Teil der letzteren durch die Kapillare c in das Überlaufgefäß d lief. Das Hauptproblem dieser Dilatometer-Konstruktion war, den Verschuß, durch den das Vorratsgefäß a vom übrigen Dilatometer getrennt war, absolut dicht zu machen. Denn sonst wäre eine Volumenkontraktion der Reaktionslösung während der Umsetzung mittels der Kapillare nicht meßbar.

Es war ein Schliff Fett notwendig, das sowohl bei Raumtemp. als auch bei tiefen Temp. zäh genug ist, den Schliff in Gegenwart von Essigester zu dichten, andererseits aber bei tiefen Temp. nicht zu erstarren; der Verschuß soll ja gerade bei -70° geöffnet und wieder zugemacht werden, wobei der Essigester am Schliff vorbeifließt.

Normales KWS-Fett (153) wird bei tiefen Temperaturen steinhart. Das gebräuchliche Siliconfett (154) erstarrt bei -40° . Auch das Siliconfett 436 (154) wird dann fest. ALIPON (155) erstarrt bei -20° , APIEZON M (156) wird schon bei 0° sehr zäh, ebenso Vaseline. Die bei Raumtemp. flüssigen Schmiermittel Paraffinöl, Siliconöl BAYER 100 (157) und Siliconöl PH 300 (157) erstarrten bei tiefen Temp. glasig. Der Schliffverschluß wurde dann völlig unbeweglich. FLUOROLUBE FS-5, ein fluoriertes Polyvinylchlorid (158) ist erst ab -60° fest, hat aber den Nachteil, in Essigester sehr leicht löslich zu sein.

Man erkennt also, daß das Dichtungsmittel des Schliffverschlusses entweder bei tiefen Temperaturen erstarrt ist und daher der Verschluß nicht geöffnet oder daß es noch nicht erstarrt ist und der Verschluß geöffnet werden kann, aber nach Vorbeifließen der Reaktionslösung vollständig vom Schliff abgelöst wird. Dann ist die Wirkung die gleiche, als ob man es überhaupt nicht verwendet hätte.

Also mußte man nach neuen Wegen suchen, den Schliffverschluß zu dichten.

Eine Hülse aus TEFLON, die man zwischen die Schliffwände klemmte, war so gut wie wirkungslos.

Bei einer neuen japanischen Entwicklung werden Hülse und Kern nicht passend zueinander geschliffen, sondern unter hohem Druck gegossen (159). Solche Verbindungen unterscheiden sich rein äußerlich von Schliffen durch ihre ohne Schmiermittel durchsichtige und glatte Oberfläche. Leider erwies sich dieser einem Langschliff entsprechende Verschluß nicht als dicht, insbesondere dann nicht, wenn der Raum über und unter der Verbindung eine durchgehende Flüssigkeitssäule darstellt; gerade das ist aber beim Dilatometer der Abb. 35 der Fall. Vorversuche mit den entsprechenden KPV-Verbindungen der Firma Normschliff (160) zeigten, daß durch den verschlossenen "Schliff" keine Lösung dringt, wenn dieser eine Lösung des Azokörpers in Essigester vom Vakuum trennt.

4. Dilatometer ohne Schliffverbindung

Das normale Dilatometer von Abb. 22 hat den Vorteil, ohne Schliffverbindungen und Hähne auszukommen. Die Frage, wie man ein solches Dilatometer bei -70° mit der vorgekühlten Reaktionslösung beschicken und benutzen kann, führte zur Konstruktion der Abb. 36. Die Spirale mündete unten in ein dünnes Glasrohr (zum späteren Abschmelzen bestimmt) und trug oben eine DURAN 50-Kapillare mit 0,5 mm Bohrung.

Das die Reaktionslösung enthaltende Vorratsgefäß wurde mittels eines Siliconschlauchs mit dem unteren Ende des Dilatometers verbunden. Dieses und das Vorratsgefäß waren an den offenen Enden mit Blaugel-Rohren gegen Feuchtigkeit Zutritt geschützt. Nach Umhüllen mit Trockeneis in einem STYROPOR-Block schloß man an das Glasrohr des Überlaufgefäßes des Dilatometers über einen Kernschliff mit Hahn einen Kolben mit seitlichem, durch einen Hahn verschließbaren Ansatzrohr an, der evakuiert war. Durch vorsichtiges Öffnen des zwischen Dilatometer und Kolben befindlichen Hahns erzeugte man einen geringen Unterdruck und saugte langsam die Lösung aus dem ge-

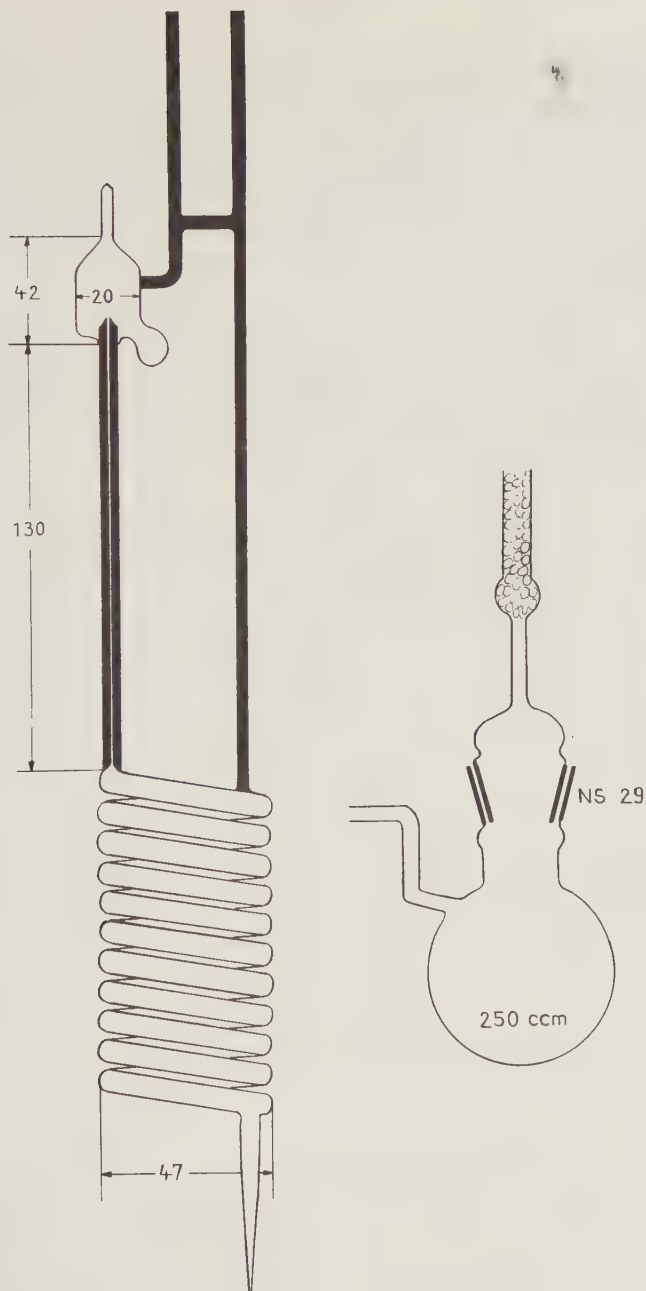


Abb. 36 Dilatometer mit Vorratsgefäß

kippten Vorratsgefäß von unten her in die Spirale ein, bis das Überlaufgefäß erreicht war; es galt, möglichst wenig Luftblasen in die Spirale zu bringen. Man schmilzt zunächst am Überlaufgefäß ab, dann am unteren Ende des Dilatometers möglichst knapp. Nach Abkühlen der Schmelzstellen wurde das nun gefüllte Dilatometer in einem anderen STYROPOR-Block senkrecht aufgestellt und schnell mit Trockeneis umhüllt. Dabei und durch leichtes Drehen des ganzen Blockes stiegen die in der Spirale verteilten Luftblasen nach oben bis kurz vor die Kapillare.

Nunmehr war geplant, Lösung aus dem Überlaufgefäß in die durch Übergießen mit flüssigem Stickstoff gekühlte Spirale zurückzusaugen, um dann bei erneutem Aufwärmen auf -70° die Luftblase durch die Kapillare ins Überlaufgefäß zu bringen. Bei schräggestelltem Dilatometer — das obere Ende der Kapillare war mit der im Überlaufgefäß befindlichen Lösung bedeckt — funktionierte das Zurücksaugen für kurze Zeit, dann erstarrte die Lösung in der Spirale. Beim Auftauen auf -80° traten Gasblasen auf, auch wenn der Essigester vorher entgast wurde. Selbst wenn man anstelle des flüssigen Stickstoffs auf -90° gekühltes Methanol für dieses Zurücksaugen benutzte, erforderte diese Prozedur zuviel Zeit. Es gelang nicht, das Dilatometer so zu füllen, daß man, ohne -70° zu überschreiten, kinetische Messungen hätte durchführen können.

Verzichtet man auf dieses Zurücksaugen, so befand sich bei der Temp. des Trockeneises in der Spirale am unteren Ende der Kapillare eine mehr oder weniger große Luftblase. Eine solche tritt auch nach Füllen des "Normal-Dilatometers" bei Raumtemp. auf; beim Aufheizen auf die Meßtemp. wird sie von der sich ausdehnenden Reaktionslösung durch die Kapillare gedrückt. Normalerweise genügt dafür eine Temperaturdifferenz von ungefähr 20° zwischen Füll- und Meßtemperatur. Das bedeutet also, daß auch beim Tieftemperatur-Dilatometer diese Luftblase nach einer Temperaturerhöhung von 20° verschwinden sollte. Mit anderen Worten, die Füllmethode dieses Dilatometers erlaubt kinetische Messungen bei -50° und darüber.

5. Zur Temperaturkonstanz

Eine sehr wichtige, bis jetzt noch nicht besprochene Frage ist die nach der Temperaturkonstanz in den verschiedenen Kryostaten. Besonders bei tiefen Temperaturen ist es notwendig, für eine besondere Art der Durchmischung zu sorgen. Denn da der Kryostat nicht hermetisch verschließbar ist, sondern der Deckel mit verschiedenen Öffnungen für die zu benützenden Geräte versehen ist, außerdem zweigeteilt zum schnelleren

Einbau des Dilatometers, wird die Badflüssigkeit sozusagen von oben "geheizt". Die Kühlsole der Kältemaschine umspült nur die seitlichen Wände und den Boden des Gefäßes. Also muß der Rührer die Badflüssigkeit von unten nach oben durchmischen, damit sie zuerst an den Wänden gekühlt wird, bevor sie das Dilatometer umspült. Dieser Forderung wird der Glockenrührer zwar gerecht, er hat aber einen entscheidenden Nachteil, worauf noch zurückgekommen wird.

Beim 0°-Betrieb des Glas-Kryostaten der Abb. 31 (S. 131) schwankte die Temp. der Kühlsole um $\pm 0.1^\circ$. Die Kältemaschine wurde so einreguliert, daß die Kühlstöße 13-15 Sek., die Pausen dazwischen 66-73 Sek. betrug. Dabei wurde darauf geachtet, daß niemals die volle Leistung der Kältemaschine in die Kühlstöße ging, sondern gerade die notwendige, sonst hätte man eine so niedrige Schwankung der Temperatur der Kühlsole nicht erreicht. Die Temperaturschwankungen der Badflüssigkeit wurden am BECKMANN-Thermometer verfolgt und betrugen 0.004° im Rhythmus von 10-20 Min.

Beim Betrieb bei -70° benutzte man statt des BECKMANN-Thermometers einen Thermistor für -70° , angeschlossen an das Elektron-Universal-Temperaturmeßgerät (144). Es traten im Bad periodische Schwankungen von ungefähr $0.1-0.2^\circ$ auf im 10-15-Min.-Rhythmus. Diese Temperaturkonstanz ist für dilatometrische Messungen zu gering. Schließlich wurden die Versuche abgebrochen.

Die Folgerung, die diesen Nachteil, auf den anfangs hingewiesen wurde, beheben würde, besteht darin, einen größeren und leistungsfähigeren Rührer zu benutzen. Denn ein Glockenrührer ist nur in der Lage, kleinere Volumina gut zu durchmischen. Schon bei den Dimensionen dieses nicht allzu großen Glas-Kryostaten versagte er.

V. Abstoppverfahren

A. Titration von Cycloheptatrien mit Azodicarbonsäure-phenylimid (17b)

Man stellte sich in einem 250-ccm-Meßkolben durch Auflösen von 1.784 g 17b in Toluol eine 40.7 mMol Azokörper pro 1 Ltr. enthaltende Maßlösung her. Das Cycloheptatrien wurde in einem kleinen abgesprengten Reagenzglas eingewogen und sofort in 50 ccm Toluol gelöst. Die Titration dauerte ungefähr 2 Stdn.; je geringer die Konzentration an Cycloheptatrien wird, desto langsamer wird die Umsetzung (zweite Reaktionsordnung). Bei den meisten Titrationen wurde die Lösung ab und zu auf $70-90^\circ$ er-

hitzt, um das Ganze etwas zu beschleunigen.

Man muß von dem gefundenen Auslauf eine gewisse Menge abziehen, diejenige, die im Lösungsmittel gerade noch einen rosa Farbton erzeugt. Sie ist abhängig vom Volumen der Lösung und ihrer Vorbehandlung (siehe später). Hier waren es 0.10 ccm.

Tabelle 30 Titration von Cycloheptatrien mit 17b in Toluol

Einwaage mg	Verbrauch ccm	Verbrauch korrigiert ccm	Menge titriert mg	Fehler %
163.5	44.82	44.72	168.2	+2.9
93.7	24.89	24.79	93.1	-0.6
63.0	17.35	17.25	64.8	+2.9
220.5	60.72	60.62	225.0	+2.0
124.3	34.24	34.14	126.7	+1.9
59.0	16.60	16.50	61.3	+3.9

Bei der Übertragung auf den Mikromaßstab benutzte man eine AGLA-Spritze (161) zur Dosierung der Cycloheptatrien-Lösung; 1 Umdrehung des Gewindes bewirkt den Austritt von 0.01 ccm. Statt Injektionsnadel verwendete man hier eine schräg nach unten zeigende Glaskapillare. Zum Titrieren benutzte man 10 ccm fassende Büretten.

1.668 g Cycloheptatrien wurden in einem 10-ccm-Meßkölbchen eingewogen und mit Essigester bis zur Marke aufgefüllt. Mit dieser Lösung wurde die AGLA-Spritze gefüllt; eine festgelegte Zahl von Umdrehungen trug eine bestimmte Menge Lösung in 10 ccm Toluol ein. Titriert wurde mit 0.649 g 17b in 100 ccm Toluol (37.1 mMol/l). Die Titration dauerte bei 70-90° ungefähr 1 Stde.; der Blindwert betrug 0.02 ccm.

Tabelle 31 Mikrotitration von Cycloheptatrien mit 17b in Toluol

Einwaage mg	Verbrauch ccm	titriert mg	Fehler %
4.50	1.35	4.54	+0.87
4.50	1.32	4.51	+0.11
4.50	1.31	4.47	-0.64
9.01	2.63	8.98	-0.29
9.01	2.70	9.22	+2.42
10.34	3.06	10.45	+1.05
13.01	3.80	12.97	-0.25
18.34	5.34	18.23	-0.62
18.34	5.32	18.16	-0.98

B. Abstoppen mit Aminen

1. n-Butylamin

Die Lösung von 0,53 g (3,05 mMol) Azodicarbonsäure-phenylimid (17b) in 20 ccm Essigester färbte sich nach Zusatz von 0,22 g (3,00 mMol) n-Butylamin bei Raumtemp. sofort schwarzviolett; die Reaktion bei -80° führte zu tieforangefarbener Lösung, die nach längerem Stehen schwarz wurde. Nach Erwärmen auf Raumtemp. und Ausschütteln mit N HCl war die organische Phase schwarzbraun und nach Ausschütteln mit 2N NaOH waren beide Schichten rotbraun.

Versetzte man 0,54 g (3,10 mMol) 17b in 20 ccm Essigester bei Raumtemp. mit 1,11 g (15,1 mMol) n-Butylamin, veränderte sich die Farbe der Lösung sofort über orange nach hellgelb. Nach Stehen über Nacht wurde der ausgeschiedene Niederschlag abgesaugt: 0,245 g einer nicht weiter untersuchten, farblosen Substanz. Das Filtrat hinterließ beim Einengen i.Vak. eine dunkelbraune Flüssigkeit. Auch die bei -80° im 1:5-Verhältnis ausgeführte Reaktion erbrachte nach Ausschütteln mit N HCl und 2N NaOH eine gelbe organische Phase.

2. Pyrrolidin

0,53 g (3,04 mMol) 17b in 20 ccm Essigester gaben mit 0,21 g (3,00 mMol) Pyrrolidin bei Raumtemp. und bei -80° eine orangerote Lösung. Nach 2 Stdn. bei -80° hatten sich wasserlösliche Kristalle abgeschieden. Nach Aufwärmen auf Raumtemp. führte Ausschütteln mit N HCl zu roter organischer Schicht, die beim Ausschütteln mit 2N NaOH gelb wurde.

Auch bei der Umsetzung von 0,53 g (3,02 mMol) 17b in 20 ccm Essigester mit 1,07 g (15,0 mMol) Pyrrolidin bei Raumtemp. wurde die Lösung orangerot; in 2 Stdn. erhielt man auch hier zum Teil wasserlösliche Kristalle. Nach Ausschütteln mit N HCl und 2N NaOH gelangte man wie oben zu gefärbter organischer Phase.

3. Piperidin

Zugabe von 0,28 g (3,00 mMol) Piperidin zu 0,57 g (3,24 mMol) 17b in 20 ccm Essigester erbrachte bei Raumtemp. braunrote und bei -80° orangegelbe Lösung. Nach dem üblichen Ausschütteln war die organische Phase gelb.

0,534 g (3,05 mMol) 17b in 20 ccm Essigester und 1,29 g (15,1 mMol) Piperidin gaben bei Raumtemperatur nach 3 Min. eine tiefgelbe Lösung. Eine kristalline Substanz

(0.945 g) wurde nach zweitäg. Stehen im Kühlschrank abgesaugt; sie wurde nicht weiter untersucht. Die Umsetzung bei -80° brachte ein ähnliches Bild.

4. Triäthylamin

0.55 g (3.12 mMol) 17b wurden in 20 ccm Essigester bei Raumtemp. mit 0.32 g (3.00 mMol) Triäthylamin versetzt. An der Eintropfstelle trat eine schwarze Trübung auf, die beim Umschütteln verschwand. Die Farbe der Lösung hellte sich auf und trübte sich. Die Vereinigung bei -80° führte zu heidelbeerfarbener, nach 10 Min. zu trüber blauvioletter Lösung. Nach Aufwärmen auf Raumtemp. war die Lösung hellgelb; die Farbe verschwand beim Ausschütteln mit Säure und Lauge nicht. Auch die Umsetzungen mit 5 Moläquiv. Amin bei 20° und -80° gaben keine günstigeren Resultate.

C. Abstoppen mit Hydroxylaminen

Die Lösung von 17b in Essigester wurde mit Hydroxylamin bei Raumtemp. oder bei -80° sofort entfärbt. Hydroxylammonium-chlorid reagierte nicht mit dem Azokörper.

0.50 g (2.9 mMol) 17b in 20 ccm Essigester wurden von der Suspension von 1.80 g (19.4 mMol) Hydroxylammonium-acetat in 5 ccm Essigester bei Raumtemp. in 15 Sek. entfärbt. Bei -80° trat selbst nach 20 Min. keine Aufhellung der roten Azokörper-Farbe ein.

Eine Aufschlammung von N-Cyclohexyl-hydroxylamin in Essigester reagierte nur langsam mit 17b bei Raumtemp.; nach ca. 1 Min. Entfärbung.

N-Methyl-hydroxylamin entfärbte 17b in Essigester bei Raumtemp. sofort. Mit 7 Moläquiv. erzielte man auch bei -80° momentane Entfärbung.

1.77 g (10.1 mMol) 17b wurden in 20 ccm Essigester bei -80° mit 0.75 g (16.0 mMol) N-Methyl-hydroxylamin in 5 ccm Essigester versetzt. Nachdem sich die Reaktionsmischung entfärbt hatte, gab man 54.6 mg (0.59 mMol) Cycloheptatrien zu. Nach Aufwärmen auf Raumtemp. wurde etwas Toluol zugegeben, mit Wasser, dreimal mit N HCl und dann nochmals mit Wasser ausgeschüttelt. Nach Trocknen mit Magnesiumsulfat wurde titriert mit einer Maßlösung von 17b in Toluol, die 19.65 mMol enthielt; Verbrauch 30.12 ccm. Eine Mischung von Essigester und Toluol unterzog man den gleichen Ausschütteloperationen; Verbrauch an Azokörper-Maßlösung 0.50 ccm. Diesen Wert zog man als Blindwert ab. Der Verbrauch von 29.62 ccm Maßlösung entsprach also

53,6 mg Cycloheptatrien. Der Fehler betrug hier -1,8%, bei einem zweiten Versuch dagegen +5%.

Ein analoger Versuch mit einer konzentrierteren Azokörper-Maßlösung ergab bei der Cycloheptatrien-Bestimmung einen Fehler von -0,8%.

Die Versuche der Tab. 32 wurden im Mikromaßstab durchgeführt. Die Dosierung des Cycloheptatriens erfolgte mit der AGLA-Spritze und die Titration aus 10-ccm-Büretten.

0,46 g (2,64 mMol) 17b wurden in 8 ccm Essigester bei -80° mit 1,00 g (21,3 mMol) N-Methyl-hydroxylamin in 2 ccm Essigester versetzt und zum entfärbten Reaktionsgemisch 9,672 mg Cycloheptatrien gegeben. Man arbeitete wie schon beschrieben auf und titrierte mit einer Maßlösung von 1,744 g 17b in 250 ccm Toluol, das sind 39,83 mMol/l. Die Ursache der außerordentlich starken Fehlerstreuung ist ungeklärt.

Tabelle 32 Abstoppversuche mit N-Methyl-hydroxylamin

Azodicarbonsäure-phenylimid		N-Methyl-hydroxylamin		Cycloheptatrien zugegeben		Fehler
g	mMol	g	mMol	mg	mg	
0,4608	2,64	1,00	21,26	9,672	10,350	+ 7,0
0,4176	2,38	1,00	21,26	3,669	3,854	+ 5,0
0,4826	2,75	1,00	21,26	2,668	3,413	+27,9
0,5046	2,87	0,50	10,63	3,335	4,677	+40,3
0,5000	2,86	1,00	21,26	5,003	6,057	+21,1
0,5000	2,86	0,50	10,63	3,335	4,824	+44,7
0,5000	2,86	0,50	10,63	0,000	3,521	+ ∞
0,5000	2,86	0,50	10,63	0,000	2,078	+ ∞
0,5000	2,86	1,00	21,26	0,000	2,465	+ ∞

D. Abstoppen mit Hydrazinen

1. Hydrazin

0,52 g (2,97 mMol) 17b in 20 ccm Essigester reagierten mit 0,52 g (16,3 mMol) Hydrazin in 20 ccm Essigester (Hydrazin ist schlecht löslich) bei Raumtemp. unter sofortiger Entfärbung und Abscheidung eines blaßgelben Körpers, der sich in Wasser löste.

0,96 g (29,8 mMol) Hydrazin entfärbten 0,96 g (5,47 mMol) 17b in 120 ccm Tetrahydrofuran bei -80° sofort. Bei Raumtemp. wurde die ausgefallene Substanz abgesaugt

und mit Tetrahydrofuran gewaschen. Sie löste sich in Wasser und schied mit 2N HCl 4-Phenyl-urazol (aus Äthanol Schmp. 203.0-204.0°, Lit. (96): 203°, Mischprobe) aus. Im Filtrat befand sich Hydrazin, das mit Benzaldehyd als Benzal-azin (Schmp. und Mischschmp. nach Umkristallisieren aus Äthanol 92.0-93.0°, Lit. (162): 93°) gefällt wurde.

Es lag also das Hydrazinium-Salz des 4-Phenyl-urazols vor. Beim gleichen Versuch in Essigester bedurfte es eines noch größeren Hydrazin-Überschusses, um bei -80° Entfärbung zu erzielen.

1 Molekül Azodicarbonsäure-phenylimid reagierte mit 1 Molekül Hydrazin in Toluol bei 20°. 0.36 g (2.04 mMol) 17b in 50 ccm Toluol, wurden bei Raumtemp. tropfenweise mit 0.032 g (1.00 mMol) Hydrazin aus der AGLA-Spritze versetzt. Die rote Farbe blieb bestehen, auch nach Zugabe von Wasser und Durchschütteln. Weitere 0.038 g (1.19 mMol) Hydrazin brachten die Entfärbung. Hydrazin-hydrat reagiert noch langsamer als Hydrazin.

Nun wurde versucht, den Gehalt der Abstopplösung an unverändertem Cycloheptatrien gaschromatographisch zu bestimmen.

Am analytischen Gaschromatographen PE-GC 116 benutzte man eine 3.8 m-Säule von Flexol auf Ziegelmehl bei 84° und 1.3 at H₂, Durchfluß 4.4 l/Stde. Zunächst wurden die Retentionszeiten aller Komponenten einzeln festgestellt. Hydrazin zersetzt sich in der Säule und erscheint daher nicht im Gaschromatogramm.

Tabelle 33 Retentionszeiten der Reaktionspartner, der Lösungsmittel und Bezugssubstanzen, die für die Abstopppversuche benutzt wurden

Substanz	Retentionszeit (Min.)
Cycloheptatrien	20.5
Essigester	5.1
Benzol	8.2
Cyclohexan	5.0
Methylcyclohexan	8.0

Etwas 17b wurde in 2 ccm Essigester/Benzol gelöst, mit überschüssigem Hydrazin und nach Entfärbung mit ungefähr 30 mg Cycloheptatrien (entsprechend ungefähr 160 mMol/l) versetzt, das sich anschließend gaschromatographisch nachweisen ließ. Auch das Addukt 24b erwies sich unter den Bedingungen der gaschromatographischen

Analyse als stabil.

Abstoppen mit Titrieren: 1.00 g (5.7 mMol) 17b wurden in 20 ccm Essigester bei Raumtemp. (oder bei -80°) mit 1.00 g (31.3 mMol) Hydrazin versetzt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde mit einer 40.28 mMol/l 17b enthaltenden Maßlösung titriert. Verbrauch 0.10 ccm. Derselbe Versuch, aber mit Erhitzen auf 90° während des Titrierens: 0.12 ccm.

Größere und wenig reproduzierbare Abweichungen traten bei der Titration im Mikromaßstab auf. Jeweils 0.50 g (2.9 mMol) 17b wurden in 8 ccm Essigester mit 2.00 g (62.6 mMol) Hydrazin bei -80° versetzt. Dann gab man die in Tab. 34 angegebenen Mengen Cycloheptatrien mit der AGLA-Spritze zu und titrierte nach der schon bei den Versuchen mit N-Methyl-hydroxylamin beschriebenen Aufarbeitung mit einer Maßlösung, die 1.648 g 17b in 250 ccm Toluol (37.6 mMol/l) enthielt.

Tabelle 34 Quantitative Abstoppversuche mit Hydrazin im Mikromaßstab

Einwaage mg	Verbrauch ccm	titriert mg	Fehler %
6.670	1.89	6.554	- 1.7
5.003	1.36	4.716	- 5.7
8.338	2.22	7.699	- 7.6
5.003	1.40	4.855	- 2.4
3.335	0.86	2.982	-10.5

2. Alkylhydrazin

0.50 g (2.86 mMol) 17b in 10 ccm Essigester bei -80° wurden mit 1.00 g (21.8 mMol) Methylhydrazin sofort einfärbt. Methylhydrazin zersetzt sich in der Säule bei der gas-chromatographischen Analyse.

Entsprechend verhielt sich Äthylhydrazin. Die gelbe Lösung nach Reaktion von 0.90 g (15.0 mMol) Äthylhydrazin mit 0.50 g (2.9 mMol) 17b in 10 ccm Essigester bei -80° erwärmte man auf Raumtemp. und schüttelte dreimal mit N HCl und einmal mit Wasser aus. Die gelbe Lösung wurde nach Trocknen mit Natriumsulfat titriert. Innerhalb einer halben Stde. wurden 0.39 ccm einer 100-ccm-Lösung von 680.0 mg 17b in Toluol, also 38.8 mMol/l Azokörper enthaltenden Maßlösung, verbraucht. Die Titration wurde aber

abgebrochen, es hätte noch weiter titriert werden können. Die Wiederholung dieses Versuchs brachte das gleiche Bild.

Um zu zeigen, daß dieser Verbrauch an Azokörper beim Titrieren der Abstopplösung mit der Umsetzung von 17b mit Äthylhydrazin in einem ursächlichen Zusammenhang steht, wurden 0.56 g (9.3 mMol) Äthylhydrazin in 10 ccm Essigester gelöst und dreimal mit N HCl und einmal mit Wasser ausgeschüttelt. Die Lösung war dann farblos. Nach Trocknen mit Natriumsulfat wurde titriert. Auslauf 0.09 ccm der Azokörper-Maßlösung. Danach war die Lösung schwach rosa gefärbt und die Titration beendet.

Ebenso gaben 0.52 g (2.96 mMol) 17b in 20 ccm Essigester bei -80° mit 1.35 g (15.3 mMol) n-Butylhydrazin eine gelbe Lösung. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde dreimal mit N HCl und einmal mit Wasser ausgeschüttelt. Die organische Schicht war dann leicht grüngelb gefärbt. Nach Trocknen mit Magnesiumsulfat wurde titriert wie beim Äthylhydrazin beschrieben. In 30 Min. wurden 0.73 ccm verbraucht, danach wurde die Titration abgebrochen. Auch hier wurde der Versuch wiederholt mit ähnlichem Ergebnis.

0.50 g (5.67 mMol) n-Butylhydrazin wurden in 10 ccm Essigester gelöst und die Lösung dreimal mit N HCl und einmal mit Wasser ausgeschüttelt. Nach Verarbeitung wie üblich wurde titriert. Es wurden 0.06 ccm verbraucht. Danach war die Lösung schwach rosa gefärbt und die Titration somit beendet.

Um die Stöchiometrie der Reaktion von 17b mit n-Butylhydrazin zu ermitteln, wurden 10.0 ccm der Azokörper-Maßlösung, das sind 0.388 mMol des Azokörpers, mit 351 mg n-Butylhydrazin in 250 ccm Toluol bei Raumtemp. titriert; man fand bei mehreren Versuchen einen Verbrauch von 0.45-0.51 Moläquiv. Butylhydrazin.

1 Molekül n-Butylhydrazin reagiert also mit 2 Molekülen Azodicarbonsäure-phenylimid.

3. 1,2-Dimethylhydrazin

0.51 g (2.94 mMol) 17b in 20 ccm Essigester gaben bei -80° mit 0.91 g (15.1 mMol) 1,2-Dimethylhydrazin in 20 Sek. eine gelbe Lösung. Nach Auftauen auf Raumtemp. wurde wie üblich aufgearbeitet und titriert mit einer Toluol-Lösung von 17b (41.75 mMol/l). Nach 30 Min. wurde die Titration abgebrochen. Bis dahin betrug der Verbrauch 0.20 ccm, das sind 0.008 mMol. Ein weiterer Versuch zeigte ein ähnliches Ergebnis.

Auch hier wurde wieder gezeigt, daß dieser Verbrauch an Azokörper mit der Umsetzung von 17b mit dem Hydrazin zusammenhängt:

0.66 g (11.0 mMol) 1,2-Dimethylhydrazin in 10 ccm Essigester wurden dreimal mit N HCl und einmal mit Wasser ausgeschüttelt. Nach Trocknen mit Magnesiumsulfat wurde titriert und schon mit 0.03 ccm der Azokörper-Maßlösung eine rosa Färbung erzielt.

Zur Ermittlung der Stöchiometrie wurden 10.0 ccm der Azokörper-Maßlösung (0.417 mMol) mit einer Lösung von 0.235 g 1,2-Dimethylhydrazin in 250 ccm Toluol bei Raumtemperatur titriert; in 2 Versuchen wurden 31.6 bzw. 35.6 ccm zur Entfärbung benötigt. Das entspricht 1.12 bzw. 1.33 Moläquiv. Dimethylhydrazin.

4. Phenylhydrazin

0.36 g (2.08 mMol) 17b und 0.22 g (2.05 mMol) Phenylhydrazin in je 20 ccm Essigester wurden bei -80° vereinigt, wobei die rote Farbe des Azokörpers sofort einer orangegelben wich. Diese blieb auch nach Ausschütteln mit verdünnter Salzsäure und Natronlauge bestehen.

0.53 g (3.00 mMol) 17b in 20 ccm Essigester wurden bei -80° mit 1.65 g (15.3 mMol) Phenylhydrazin versetzt. Die Lösung wurde sofort entfärbt und blieb dann gelb. Sie wurde mit N HCl dreimal, mit Wasser einmal und mit einer Lösung von 1.00 g (26.8 mMol) Natriumborant in 10 ccm Wasser einmal ausgeschüttelt. Die organische Schicht blieb aber orangegelb gefärbt. Danach gab man noch etwas der Natriumborant-Lösung zu und versetzte die Mischung mit einigen Tropfen N HCl. Es erfolgte heftiges Aufschäumen und Gasentwicklung. Die Farbe der organischen Schicht veränderte sich jedoch nicht.

0.56 g (3.22 mMol) 17b wurden in 20 ccm Essigester bei -80° mit 1.65 g (15.3 mMol) Phenylhydrazin versetzt. Wieder sofortiges Verschwinden der roten Farbe. Die orangegelbe Lösung wurde bei Raumtemp. dreimal mit N HCl, einmal mit Wasser und einmal mit Natriumsulfit-Lösung durchgeschüttelt; die Lösung blieb orangegelb, dies auch noch, als anschließend mit Natriumdithionit in Wasser durchgeschüttelt wurde.

Stöchiometrie: Man titrierte bei Raumtemp. 20.0 ccm Toluol-Lösung, die 0.815 mMol 17b enthielten, mit 0.436 g Phenylhydrazin in 100 ccm Toluol (40.30 mMol/l). In

2 Versuchen wurden 0.411 und 0.414 mMol benötigt. 1 Molekül Phenylhydrazin verbraucht 2 Moleküle Azodicarbonsäure-phenylimid.

E. Abstoppen mit verschiedenen Verbindungen

0.51 g (2.91 mMol) 17b in 20 ccm Essigester wurden bei Raumtemp. mit 0.87 g (14.7 mMol) Acetaldoxim versetzt. Zunächst trat Farbvertiefung, dann Aufhellung in 75 Sek. nach gelb ein. Bei -80° auch nach 2 Stdn. keine Reaktion.

0.52 g (2.96 mMol) 17b in 20 ccm Essigester wurden bei Raumtemp. mit 1.08 g (14.7 mMol) Acetonoxim in 5 ccm Essigester versetzt. Zunächst schwache Farbvertiefung, dann wurde die Lösung heller, war nach 42 Min. gelb und nach 2 Stdn. grün. Bei -80° keine Umsetzung.

0.52 g (2.98 mMol) 17b in 20 ccm Essigester wurden mit einer Aufschlammung von 2.04 g (14.9 mMol) Benzhydroxamsäure in 5 ccm Essigester bei Raumtemp. behandelt. Nach 75 Sek. war die Farbe in gelb umgeschlagen. Keine Reaktion bei -80° .

0.52 g (2.98 mMol) 17b in 20 ccm Essigester wurden bei Raumtemperatur nicht von 0.19 g (3.06 mMol) Äthylmercaptan entfärbt. Dagegen trat beim analogen Versuch von 2.72 mMol des Azokörpers mit 15.0 mMol Äthylmercaptan in 10 Sek. Entfärbung ein.

0.51 g (2.92 mMol) wurden in 20 ccm Essigester bei -80° mit einer Aufschlammung von Natrium-äthylmercaptid in Gegenwart von überschüssigem Äthylmercaptan (bereitet durch Auflösen von 0.20 g (8.7 mg-Atom) Natrium in einer Lösung von 2.52 g (40.6 mMol) Äthylmercaptan in 3.0 ccm Toluol) versetzt. Nach 10 Min. war die Lösung farblos. Nach Aufwärmen auf Raumtemp. wurde dreimal mit N NaOH, dann mit Wasser ausgeschüttelt. Nach Trocknen mit Magnesiumsulfat verbrauchte die Lösung 1.28 ccm einer Maßlösung von 0.650 g 17b in 100 ccm Toluol (37.1 mMol/l), was 0.048 mMol entspricht.

0.52 g (2.97 mMol) 17b in 20 ccm Essigester und 0.54 g (14.65 mMol) Natriumborarat in 20 ccm Tetrahydrofuran wurden bei -80° vermischt; Entfärbung in 15 Sek. Die Lösung war gelb, wurde aber farblos beim Erwärmen auf Raumtemp, wobei Gasentwicklung eintrat. Beim Ausschütteln mit Wasser hielt die Gasentwicklung an; nach zweimaligem Ausschütteln mit N HCl hörte sie auf. Nach zweimaligem Ausschütteln mit Wasser wurde die organische Schicht mit Magnesiumsulfat getrocknet und mit einer Lösung von 0.6641 g 17b in 100 ccm Toluol (37.92 mMol/l) titriert. In 15 Min. wurden 0.94 ccm

verbraucht, 0,036 mMol entsprechend. Die Titration war aber noch nicht beendet.

0,50 g (3,0 mMol) 17b wurden in 20 ccm Essigester bei -80° mit einer Aufschlammung von 1,45 g (15,1 mMol) Lithiumboranat-monoätherat in 10 ccm Äther versetzt. Die rote Farbe verschwand sofort. Die gelbe Lösung war nach dem Auftauen farblos. Sie wurde zweimal mit Wasser, dreimal mit N HCl und noch zweimal mit Wasser ausgeschüttelt. Nach Trocknen mit Magnesiumsulfat wurde mit der Azokörper-Maßlösung titriert. Nach 30 Min. wurde die Titration abgebrochen, bis dahin waren 1,53 ccm (0,058 mMol) verbraucht. Sie war aber noch nicht beendet.

Auch als Lithiumboranat-monoätherat als Pulver direkt zur Azokörper-Lösung bei -80° gegeben wurde, trat sofortige Entfärbung ein. Die Aufarbeitung erfolgte wie oben; es wurden 1,08 ccm (0,041 mMol) in 30 Min. verbraucht, aber die Titration war noch nicht beendet.

V. Anissäuremethylester und Diazoalkane

A. Umsetzung in Gegenwart von Kupferhalogeniden

Mit Kupfer(II)-bromid: a. In einer Lösung von 50,0 g (0,30 Mol) Anissäuremethylester in 200 ccm Äther schlammte man 20,0 g (0,24 Mol) Kupfer(II)-bromid auf und tropfte dazu 450 ccm einer destillierten äther. Diazomethan-Lösung (0,38 mMol/ccm, insgesamt 0,172 Mol, titrimetrische Gehaltsbestimmung (163)). Die anfangs farblose Suspension verfärbte sich im Laufe des Zutropfens. Zu der nun graubraunen Mischung wurden nochmals nach 150 ccm und 300 ccm der Diazomethan-Lösung und 2mal 7,0 g (49 mMol) Kupfer(II)-bromid gegeben. Die Stickstoffentwicklung setzte unmittelbar mit dem Zutropfen der Diazomethan-Lösung ein. Nach Filtrieren wurde der Äther abdestilliert und dann der Rückstand, der den gleichen Sdp. zeigte wie das Ausgangsmaterial, nämlich $127,0-128,0^{\circ}/10$ Torr. Wie das Gaschromatogramm (Säule: Carbowax-dioleat 4000, 3 m, 197° , H_2 1,7 at, 4,3 l/Stde., Ret. 23,0 Min.) zeigte, wurde der Anissäuremethylester nicht angegriffen, man erhielt quantitativ das Ausgangsmaterial zurück.

Ein analoger Versuch wurde mit äther. Diazoäthan (164) durchgeführt; auch hier wurde keine Umsetzung mit Anissäuremethylester beobachtet.

b. In der Schmelze (Badtemp. $55-65^{\circ}$) von 14,9 g (90 mMol) Anissäuremethylester schlammte man 10,0 g (70 mMol) Kupfer(II)-bromid auf und leitete mit Stickstoff verdünntes Diazomethan-Gas (93) ein, insgesamt 90 mMol. Die Gehaltsbestimmung erfolgte

durch Einleiten dieser Gasmischung in äther. m-Nitrobenzoesäure während einer gemessenen Zeit. Nach Abkühlen erstarrte die ganze Masse und zeigte Schmp. von 40.0-47.0° (rein: 48-49°). Außer Ausgangsmaterial war im Gaschromatogramm nichts zu sehen (Carbowax-dioleat 3 m, 218°, H₂ 2.5 at, 4.1 l/Stde., Ret. 19.0 Min.).

Mit Kupfer(II)-chlorid: 16.0 g (96 mMol) Anissäuremethylester wurden in 100 ccm Cyclohexan gelöst, darin 6.2 g (63 mMol) Kupfer(II)-chlorid suspendiert und der siedenden Reaktionsmischung 162 ccm einer Lösung von Diazomethan in Cyclohexan (0.26 mMol/ccm, insgesamt 42 mMol, titr. Gehalt) zugetropft. Nach Zugabe der Hälfte dieser Lösung wurden nochmals 6.2 g (63 mMol) Kupfer(II)-chlorid zugegeben. Die gaschromatographische Analyse zeigte nur Ausgangsmaterial.

Ebenso erfolglos war ein Versuch, bei dem mit N₂ verdünntes Diazomethan in die Suspension von Kupfer(II)-chlorid in Methylanisat bei 90-110° (Badtemp.) eingeleitet wurde.

B. Photochemische Umsetzung

a. 29.2 g (0.176 Mol) Anissäuremethylester in 20 ccm Acetonitril wurden durch Einleiten eines Gasgemisches von Stickstoff und Diazomethan mit letzterem gesättigt. Nach 4 Stdn. Bestrahlen mit einer Hochdruck-Quecksilberdampf-Lampe (165) waren 120 ccm (103 ccm unter Normalbedingungen) 4.58 mMol Stickstoff freigesetzt. Im Gaschromatogramm fand man wiederum nur Ausgangsmaterial. Auch nach Abziehen des Acetonitrils i.Vak., mehrmaligem Umkristallisieren des Methylanisats aus Methanol, Vereinigung der Filtrate und Abziehen des Methanols i.Vak. ließ sich im Rückstand gaschromatographisch nur Ausgangsmaterial feststellen.

b. 50.0 g (0.301 Mol) Anissäuremethylester, gelöst in 50 ccm Acetonitril, wurden 6 Stdn. bei gleichzeitigem Durchleiten von mit Stickstoff verdünntem Diazomethan bestrahlt. Nach Abziehen des Lösungsmittels i.Vak. wurde der feste Rückstand aus Cyclohexan öfters umkristallisiert. Die vereinigten Mutterlaugen wurden konzentriert und der gaschromatographischen Analyse unterworfen; wiederum nur Ausgangsmaterial.

Zusammenfassung

1. Die DIELS-ALDER-Addukte des Cycloheptatriens und einiger Derivate mit Maleinsäureanhydrid, Tetracyanäthylen, Azodicarbonsäure-methylimid und -phenylimid wurden dargestellt und bestätigt, daß sie aus der Norcaradien-Form gebildet werden.
2. Die Umsetzungen einiger Cycloheptatrien-carbonsäureester und des 3.7.7-Trimethyl-2-phenyl-cycloheptatriens mit Tetracyanäthylen bzw. Dicyan-maleinimid wurden dilatometrisch verfolgt. Auch hier sind ebensowenig wie beim Cycloheptatrien selbst, das schon früher im hiesigen Arbeitskreis mit der gleichen Methodik untersucht wurde, diese reaktiven Dienophile in der Lage, aus dem sehr mobilen Gleichgewicht zwischen Mono- und Bicyclus letzteren genügend schnell abzufangen.
3. Mehr Erfolg versprach man sich von den noch aktiveren Azodicarbonsäure-imiden. Die aus den photometrischen Messungen der Umsetzungen von Cycloheptatrien, den vier Cycloheptatrien-carbonsäureestern und 3.7.7-Trimethyl-2-phenyl-cycloheptatrien mit Azodicarbonsäure-methylimid und -phenylimid ermittelten Aktivierungsparameter zusammen mit der geschätzten Energie-Differenz zwischen Mono- und Bicyclus lassen die Vermutung zu, daß, wenn überhaupt, nur bei tiefen Temperaturen eine Chance besteht, die Valenztautomerie zwischen Cycloheptatrien und Norcaradien kinetisch zu beweisen.
4. Drei Methoden bieten sich dafür an. Zwei davon sind Abstoppmethoden, die dritte ist die Dilatometrie bei tiefen Temperaturen. Die ersten beiden beruhen darauf, den Überschuß an Dienophil schnell im Vergleich zur eigentlichen Umsetzung zu beseitigen und anschließend die nicht umgesetzte Cycloheptatrien-Verbindung quantitativ zu erfassen. Das kann einmal gaschromatographisch geschehen oder durch Titration mit dem Dienophil. Die erstere Methode konnte nicht angewendet werden, weil ein dafür geeigneter Gaschromatograph nicht zur Verfügung gestellt wurde. Bei der zweiten muß das Abstoppmittel besondere Eigenschaften aufweisen, um die dem Abstoppen nachfolgende Titration nicht zu stören. Die Synthesversuche dafür brauchbarer Verbindungen, wie in der Seitenkette mit Aminogruppen substituierten Pyrazolidinen oder Piperidazinen, wurden zwar begonnen, durften jedoch nicht weitergeführt werden. Einfache Hydrazine, Amine usw. sind jedoch ungeeignet zum Abstoppen. Als letzter Ausweg bleibt noch die Tieftemperatur-

Dilatometrie. Nach vielen Versuchen war man so weit, daß wenigstens von -50° an aufwärts diese Methode Aussicht auf Verwirklichung haben könnte. Lediglich das Rührproblem war noch nicht gelöst. Der in der Kältetechnik für Kryostaten mit hohen Anforderungen an die Temperaturkonstanz gebräuchliche Zentrifugalrührer durfte jedoch nicht verwendet werden.

5. Die Umsetzung von Anissäuremethylester mit Diazoalkanen sollte ein Cycloheptatrien-Derivat ergeben, dessen bicyclisches Valenztautomere durch konjugative Effekte stabilisiert sein könnte. Der Ester aber ließ sich weder über das Kupfer-Carbenoid noch über photolytisch erzeugtes Carben ringhomologisieren.

Literatur- und Quellenverzeichnis

1. Übersicht: R.B. WOODWARD und R. HOFFMANN, Angew.Chem. 81, 797 (1969).
2. J.W. BAKER, "Tautomerism", George Routledge and Sons, London 1934, S. 201.
3. A.C. COPE, A.C. HAVEN Jr., F.L. RAMP und E.R. TRUMBULL, J.Amer.Chem. Soc. 74, 4867 (1952).
4. Dissertation F. MIETZSCH, Universität München 1965.
5. R. HUISGEN und H. SEIDL, Tetrahedron Letters (London) 1964, 3381.
6. W. v. E. DOERING und W.R. ROTH, Angew.Chem. 75, 27 (1963).
7. G. SCHRÖDER, Angew.Chem. 75, 722 (1963); G. SCHRÖDER, Chem.Ber. 97, 3140 (1964); W. v. E. DOERING und W.R. ROTH, Tetrahedron (London) 19, 715 (1964).
8. E. VOGEL und H. GÜNTHER, Angew.Chem. 79, 429 (1967).
9. K. HAFNER und J. MONDT, Angew.Chem. 78, 822 (1966).
10. G. MAIER, Angew.Chem. 79, 446 (1967).
11. R. WILLSTÄTTER, Liebigs Ann.Chem. 317, 204 (1901).
12. A. LADENBURG, Liebigs Ann.Chem. 217, 74 (1883); Ber.dtsch.chem.Ges. 14, 2126 (1881).
13. W. v. E. DOERING und L.H. KNOX, J.Amer.Chem.Soc. 72, 2305 (1950); 73, 828 (1951); 75, 297 (1953); H. MEERWEIN, H. DISSELNÖTTER, F. RAPPEN, H. v. RINTELEN und H. van de VLOED, Liebigs Ann.Chem. 604, 151 (1957).
14. J.B. CONN, G.B. KISTIAKOWSKY und E.A. SMITH, J.Amer.Chem.Soc. 61, 1868 (1939).
15. E.P. KOHLER, M. TISHLER, H. POTTER und H. THOMPSON, J.Amer.Chem.Soc. 61, 1057 (1939); K. ALDER und G. JACOBS, Chem.Ber. 86, 1528 (1953).
16. N.W. JORDAN und S.W. ELLIOT, J.org.Chemistry 27, 1445 (1962); G.H. WAHL Jr., ebenda 33, 2159 (1968).
17. R.C. COOKSON, S.S.H. GILANI und I.D.R. STEVENS, Tetrahedron Letters (London) 1962, 615; J.chem.Soc. (London) (C), 1967, 1905.
18. M.V. EVANS und R.C. LORD, J.Amer.Chem.Soc. 82, 1876 (1960).
19. F.R. JENSEN und L.A. SMITH, J.Amer.Chem.Soc. 86, 956 (1964); J.B. LAMBERT, L.J. DURHAM, P. LEPOUTERE und J.D. ROBERTS, ebenda 87, 3896 (1965).
20. W. BRAREN und E. BUCHNER, Ber.dtsch.chem.Ges. 34, 982 (1901) und vorhergehende Arbeiten.
21. W. v. E. DOERING, G. LABER, R. VONDERWAHL, N.F. CHAMBERLAIN und R.B. WILLIAMS, J.Amer.Chem.Soc. 78, 5448 (1956).
22. E.J. COREY, H.J. BURKE und W.A. REMERS, J.Amer.Chem.Soc. 77, 4941 (1955); K. CONROW, ebenda 82, 5504 (1960); W. v. E. DOERING und M.R. WILLCOTT, Tetrahedron Letters (London) 1962, 663; K. CONROW, M.E.H. HOWDEN und D. DAVIS, J.Amer.Chem.Soc. 85, 1929 (1963).

23. E. CIGANEK, J.Amer.Chem.Soc. 87, 652, 1149 (1965); 89, 1454, 1458 (1967).
24. T. MUKAI, H. KUBOTA und T. TODA, Tetrahedron Letters (London) 1967, 3581.
25. R. HOFFMANN, Tetrahedron Letters (London) 1970, 2907.
26. H. GÜNTHER, Tetrahedron Letters (London) 1970, 5173.
27. J. SCHREIBER, W. LEIMGRUBER, M. PESARO, P. SCHUDEL, T. THRELFALL und A. ESCHENMOSER, Helv.chim.Acta 44, 540 (1961).
28. R. DARMS, T. THRELFALL, M. PESARO und A. ESCHENMOSER, Helv.chim.Acta 46, 2893 (1963).
29. E. VOGEL, W. WIEDEMANN, H. KIEFER und V.F. HARRISON, Tetrahedron Letters (London) 1963, 673.
30. E. VOGEL, W. MAIER und J. EIMER, Tetrahedron Letters (London) 1966, 655.
31. M. JONES Jr., und E.W. PETRILLO Jr., Tetrahedron Letters (London) 1969, 3953; C.J. ROSTEK und W.M. JONES, ebenda 1969, 3957.
32. E. BUCHNER und S. HEDIGER, Ber.dtsch.chem.Ges. 36, 3502 (1903); R. HUISGEN und G. JUPPE, Chem.Ber. 94, 2332 (1961).
33. W. v. E. DOERING und M.J. GOLDSTEIN, Tetrahedron (London) 5, 53 (1959); E. VOGEL, D. WENDISCH und W.R. ROTH, Angew.Chem. 76, 432 (1964); E. MÜLLER, H. FRICKE und H. KESSLER, Tetrahedron Letters (London) 1964, 1525.
34. E. MÜLLER, H. FRICKE und H. KESSLER, Tetrahedron Letters (London) 1964, 1525; C.R. GANELLIN, ebenda 1964, 2919; E. MÜLLER, H. KESSLER und H. SUHR, ebenda 1965, 423.
35. D. SCHÖNLEBER, Angew.Chem. 81, 83 (1969); M. JONES Jr., ebenda 81, 83 (1969).
36. K.N. KLUMP und J.P. CHESICK, J.Amer.Chem.Soc. 85, 130 (1963).
37. Cycloheptatrien mit Azodicarbonsäure-diäthylester: J.M. CINNAMON und K. WEISS, J.org.Chemistry 26, 2644 (1961); mit Hexachlor-cyclopentadien: G.I. FRAY, J.chem.Soc. (London) 1963, 4284; mit Nitroso-benzol: G. KRESZE und G. SCHULZ, Tetrahedron (London) 12, 7 (1961); J. HUTTON und W.A. WATERS, Chem.Comm. 1966, 534.
38. H.M.R. HOFFMANN, Angew.Chem. 81, 597 (1969).
39. A.T. BLOMQUIST und Y.C. MEINWALD, J.Amer.Chem.Soc. 81, 667 (1959).
40. H.E. ZIMMERMANN und G.L. GRUNEWALD, J.Amer.Chem.Soc. 86, 1434 (1964).
41. J.H. Van Den HENDE und A.S. KENDE, Chem.Comm. 1965, 384; J.E. BALDWIN und R.A. SMITH, J.Amer.Chem.Soc. 87, 4819 (1965); A.S. KENDE, P.T. IZZO und J.E. LANCASTER, ebenda 87, 5044 (1965).
42. D. CRAIG, J.J. SHIPMAN und R.B. FOWLER, J.Amer.Chem.Soc. 83, 2885 (1961); J. SAUER, D. LANG und A. MIELERT, Angew.Chem. 74, 352 (1962); J. SAUER, ebenda 79, 76 (1967).

43. R.C. LORD und R.W. WALKER, J.Amer.Chem.Soc. 76, 2518 (1954).
44. J.W. ApSIMON, W.G. CRAIG, P.V. DEMARCO, D.W. MATHIESON, L. SAUNDERS und W.B. WHALLEY, Tetrahedron (London) 23, 2357 (1967).
45. L.M. JACKMAN und S. STERNHELL, "Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry", Pergamon Press 1969, S. 286.
46. L.M. JACKMAN und S. STERNHELL, "Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry", Pergamon Press 1969, S. 98.
47. E.J. SNYDER und B. FRANZUS, J.Amer.Chem.Soc. 86, 1166 (1964), dort Fußnote 15a.
48. E. VOGEL, W.A. BÖLL und H. GÜNTHER, Tetrahedron Letters (London) 1965, 609.
49. J.W. EMSLEY, J. FEENEY und L.H. SUTCLIFFE, "High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", Pergamon Press 1965, S. 392 und S. 399; H. SUHR, "Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie", Springer-Verlag Berlin-Heidelberg-New York, 1965, S. 67.
50. N. SHEPPARD und D.M. SIMPSON, Quart. Reviews 6, 1 (1952).
51. C.D. HURD und F.F. CESARK, J.Amer.Chem.Soc. 89, 1417 (1967).
52. T. KAMETANI, S. HIRATA und S. SHIBUYA, Org.Mass Spectrom. 5, 117 (1971).
53. K. ALDER, H. JUNGEN und K. RUST, Liebigs Ann.Chem. 602, 94 (1957).
54. A.P. GRAY und H. KRAUS, J.org.Chemistry 31, 399 (1966).
55. R.E. KAGARISE, J.Amer.Chem.Soc. 77, 1377 (1955).
56. Übersichten: S. STERNHELL, Review Pure and Appl. Chemistry 14, 15 (1964); S. STERNHELL, Quart.Reviews 23, 236 (1969).
57. K. ALDER, K. KAISER und M. SCHUMACHER, Liebigs Ann.Chem. 602, 80 (1957).
58. Y. BAN, T. OISHI, M. OCHIAI, T. WAKAMATSU und Y. FUJIMOTO, Tetrahedron Letters (London) 1966, 6385; D.W. MATHIESON, "Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists", Academic Press Inc. (London) Ltd., 1967, S. 33.
59. C.D. POULTER, R.S. BOIKESS, J.I. BRAUMAN und S. WINSTEIN, J.Amer.Chem. Soc. 94, 2291 (1972).
60. J.W. ApSIMON, P.V. DEMARCO, D.W. MATHIESON, W.G. CRAIG, A. KARIM, L. SAUNDERS und W.B. WHALLEY, Tetrahedron (London) 26, 119 (1970).
61. M.B. BODENSTEIN, Z.physik.Chem. 85, 329 (1913).
62. R. HUISGEN und F. MIETZSCH, Angew.Chem. 76, 36 (1964).
63. R. HUISGEN, W.D. WIRTH und D.C. ENGLAND, Versuche 1960/62.
64. T. TSUJI, S. TERATAKE und H. TANIDA, Bull.Chem.Soc. Japan 42, 2033 (1969).
65. Diese Mischung wurde mir freundlicherweise von A.P. ter BORG und H. KLOOSTERZIEL, Koninklijke/Shell-Laboratorium, Amsterdam, Holland (Shell Internationale Research Maatschappij N.V.) zur Verfügung gestellt.
66. Dissertation G. BOCHE, Universität München 1965.

67. M. GÖRLITZ und H. GÜNTHER, Tetrahedron (London) 25, 4467 (1969).
68. F.A.L. ANET, J.Amer.Chem.Soc. 86, 458 (1964); F.R.JENSEN und L.A. SMITH, ebenda 86, 956 (1964).
69. R.E. DAVIS und A. TULINSKY, Tetrahedron Letters (London) 1962, 839.
70. M. TRAETTEBERG, J.Amer.Chem.Soc. 86, 4265 (1964).
71. S.S. BUTCHER, J.Chem.Phys. 42, 1833 (1965).
72. F.A.L. ANET, A.J. BOURN und Y.S. LIN, J.Amer.Chem.Soc. 86, 3576 (1964)
73. R. HUISGEN, F. MIETZSCH, G. BOCHE und H. SEIDL, Chem.Soc. (London), Spec. Publ. 19, 3 (1965).
74. Dissertation W. HECHTL, Universität München 1967.
75. S. WINSTEIN, Quart. Reviews 23, 141 (1969).
76. S. WINSTEIN, J.Amer.Chem.Soc. 81, 6524 (1959).
77. H. GÜNTHER und T. KELLER, Chem.Ber. 103, 3231 (1970).
78. J. MAYENCE und B. VODAR, Compt.rend. 230, 634 (1950); R. HAUL und J.J. THERON, J.Sci.Instr. 28, 236 (1951); W. WEBER, Kältetechnik 2, 35 (1957) u.v.a.m.
79. J. THIELE, Ber.dtsch.chem.Ges. 42, 2575 (1909).
80. E. MÜLLER, H. FRICKE und W. RUNDEL, Z.Naturforsch. 15b, 753 (1960); E. MÜLLER und H. FRICKE, Liebigs Ann.Chem. 661, 38 (1963); E. MÜLLER, H. KESSLER, H. FRICKE und H. SUHR, Tetrahedron Letters (London) 1963, 1047; E. MÜLLER, H. FRICKE und H. KESSLER, ebenda 1963, 1501; Zusammenfassung: E. MÜLLER, H. KESSLER und B. ZEEH, Fortschr.chem.Forsch. 7, 128 (1966).
81. E. MÜLLER, H. KESSLER, H. FRICKE und W. KIEDAISCH, Liebigs Ann.Chem. 675, 63 (1964).
82. W. BUNGE in HOUBEN-WEYL-MÜLLER, "Methoden der organischen Chemie" Bd. I/2, G. Thieme-Verlag, Stuttgart, 1959, S. 765.
83. J.A. RIDDICK und E.E. TOOPS, Jr., "Organic Solvents", Bd. VII von "Technique of Organic Chemistry", herausgeg. von A. WEISSBERGER, Interscience Publishers, Inc., New York-London, 1955.
84. H. BÖHME und W. SCHÜRHOFF, Chem.Ber. 84, 28 (1951).
85. Aluminiumoxid der Aktivitätsstufe I, Fabrikat der Firma M. WOELM, Adsorbentien-Abteilung, 344 Eschwege, Postfach 840.
86. SHELL Development Co., US-Patent Nr. 2 754 337 (1956), SHELL Chemical Corp. Techn.Inform. MD-101, New York, USA (1957).
87. D.N. KURSANOV und M.E. VOLPIN, Ber.Akad.Wiss. UdSSR 113, 339 (1957) (C.A. 51, 14472 (1957)); G. FRAENKEL, R.E. CARTER, A. McLACHLAN und J.H. RICHARDS, J.Amer.Chem.Soc. 82, 5846 (1960).
88. N.E. SEARLE, Organic Syntheses, Coll.Vol. IV, 424 (1963).
89. C. GRUNDMANN und G. OTTMANN, Liebigs Ann.Chem. 582, 163 (1953); G.O. SCHENK und H. ZIEGLER, ebenda 584, 221 (1953).

90. OSRAM Hg H 450 der Firma OSRAM GmbH., 8 München 2, Dachauerstr. 112.
91. Die NMR-Spektren der 4 isomeren Cycloheptatrien-carbonsäureester wurden jüngst beschrieben, aber unvollständig; G. INSTRUMELLE, Bull.Soc.Chim. France 1970 (3), 920.
92. A.P. ter BORG, H. KLOOSTERZEIL und N. van MEURS, Recueil Trav.chim. Pays-Bas 82, 717 (1963); A.P. ter BORG und H. KLOOSTERZIEL, ebenda 82, 741 (1963).
93. T.J. de BOER und H.J. BACKER, Organic Syntheses, Coll.Vol. IV, 250 (1963).
94. E.J. COREY und H.J. BURKE, J.Amer.Chem.Soc. 78, 174 (1956); W. KARRER, "Konstitution und Vorkommen der organischen Pflanzenstoffe", Birkhäuser Verlag Basel und Stuttgart, 1958, Nr. 568 (S. 221).
95. R.A. CARBONI, Organic Syntheses, Coll.Vol. IV, 877 (1963).
96. Elektrolyt-Kupfer, Produkt der Firma E. MERCK, 61 Darmstadt 2, Postfach 4119.
97. Die Substanz wurde mir freundlicherweise von Dr. McKUSICK (E.I. DUPONT de NEMOURS, Wilmington (Delaware, USA) zur Verfügung gestellt.
98. R. STOLLE, Ber.dtsch.chem.Ges. 45, 273 (1912).
99. G. ZINNER und W. DEUCKER, Arch. Pharm. 294, 370 (1961).
100. Filterpapier Nr. 602h der Firma C. SCHLEICHER und SCHÜLL, 3354 Dassel/Kr. Einbeck.
101. Dissertation E. BRUNN, Universität München 1968.
102. J.C. STICKLER und W.H. PIRKLE, J.org.Chemistry 31, 3444 (1966).
103. E. NACHBAUR und W. GOTTARDI, Mh. Chem. 94, 586 (1963).
104. P.G. GORDON und L.F. AUDRIETH, Inorg.Syntheses 5, 52 (1957).
105. F. STOHMANN, C. KLEBER und H. LANGBEIN, J.prakt.Chem. 40 (2), 341 (1889); C. GRAEBE, Liebigs Ann.Chem. 340, 204 (1905).
106. Dissertation R. RAAB, Universität München 1965.
107. J.W. BRÜHL, Ber.dtsch.chem.Ges. 26, 2508 (1893); T. POSNER, ebenda 42, 2523 (1909); H. LECHER und J. HOFMANN, ebenda 55, 912 (1922); J. HOUBEN, J.prakt.Chem. 105 (2), 7 (1922).
108. C. KJELLIN, Ber.dtsch.chem.Ges. 26, 2377 (1893).
109. E. BECKMANN, Liebigs Ann.Chem. 365, 201 (1909).
110. W. TRAUBE und A.P. SCHULZ, Ber.dtsch.chem.Ges. 56, 1856 (1923).
111. R. RASCHIG, Ber.dtsch.chem.Ges. 56, 206 (1923).
112. G. VAVON und A.L. BERTON, Bull.Soc.chim.France 37 (4), 296 (1925).
113. G.BRAUER, "Handbuch der präparativen anorganischen Chemie", Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1954, S. 360.
114. G. von BRÜNING, Liebigs Ann.Chem. 253, 5 (1889).
115. F. SOMMER. O.F. SCHULZ und M. NASSAU, Z.anorg.allgem.Chem. 147, 142 (1925).

116. G. GEVER und K. HAYES, J.org.Chemistry 14, 813 (1949).
117. E. FISCHER, Liebigs Ann.Chem. 199, 281 (1879).
118. A.N. KOST und R.S. SAGITULLIN, Zh. Obschch. Khim. 33 (3), 867 (1963).
119. H.H. HATT, Organic Syntheses, Coll.Vol. II, S. 208 (1957).
120. L. KNORR und A. KÖHLER, Ber.dtsch.chem.Ges. 39, 3257 (1906); J. THIELE, ebenda 42, 2575 (1909).
121. W. LOSSEN, Liebigs Ann.Chem.Pharm., Suppl.-Bd. VI, 221 (1868); L.W. JONES und R. OESPER, Amer.Chem.J. 42, 515 (1909).
122. H. WIELAND, Ber.dtsch.chem.Ges. 40, 1676 (1907).
123. V. MEYER und A. JANNY, Ber.dtsch.chem.Ges. 15, 1324 (1882).
124. A. JEANRENAUD, Ber.dtsch.chem.Ges. 22, 1270 (1889).
125. R. NASINI, Ber.dtsch.chem.Ges. 15, 2878 (1882).
126. Typ E 10 N der DEGUSSA, Zweigniederlassung Hanau, 645 Hanau.
127. G. ZINNER und W. DEUCKER, Arch.Pharm. 296, 13 (1963).
128. O. DIELS und K. ALDER, Liebigs Ann.Chem. 460, 98 (1928).
129. W.J. MIDDLETON, R.E. HECKERT, E.L. LITTLE und C.G. KRESPAN, J.Amer. Chem.Soc. 80, 2783 (1958).
130. B.G. ZUPANCIC und W. WUCHERPFENNIG, Chem.Ber. 100, 1765 (1967).
131. B.T. GILLIS und J.D. HAGARTY, J.org.Chemistry 32, 330 (1967).
132. G.V.D. TIERS, "Characteristic Nuclear Magnetic Resonance Shielding Values for Hydrogen in Organic Structures" (Minnesota Mining and Manufacturing Company, 1958).
133. G. KORTÜM, "Kolorimetrie, Photometrie und Spektrometrie", Bd. II der "Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis", herausgeg. vom H. MAYER-KAUPP, 3. Auflage, Springer-Verlag Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1955, S. 34.
134. R. HUISGEN, "Ausführung kinetischer Versuche", in HOUBEN-WEYL-MÜLLER, "Methoden der organischen Chemie", Bd. III, 1, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart, 1955, S. 100.
135. z.B. Dissertation H. WIEST, Universität München 1963.
136. H.L. GOERING und R.R. JACOBSON, J.Amer.Chem.Soc. 80, 3277 (1958).
137. D'ANS-LAX, "Taschenbuch für Chemiker und Physiker", 3. Auflage, Bd. I, Springer-Verlag, Berlin, 1967, S. 802.
138. Hergestellt von der Firma Josef WEISS, Plastic KG, 8 München 90, Eintrachtstr. 8.
139. Hartschaum PORESTA, Fabrikat der CORRECTA-Werke GmbH., Auslieferungs-lager 8 München 12, Wilhelm Rieh Str. Lagerhaus; Friedrich TRAUDT OHG, Bau-stoffgroßhandlung, 8 München 12, Landsbergerstr. 234.
140. SPINDLER & HOYER KG, Werk für Feinmechanik und Optik, 34 Göttingen.

141. Das Kupferrohr lieferte die Bayerische Richard HERBIG u. Co., GmbH., Zweigniederlassung München, 8 München 37, Karlstr. 44.
142. O.N. WITT, Ber.dtsch.chem.Ges. 26, 1694 (1893).
143. Typ RM 17 Serie 125 der Firma JANKE und KUNKEL KG, 7813 Staufen i.Br.
144. Elektronisches Universal-Temperatur-Meßgerät, Dr.-Ing. H. KNAUER, Wissenschaftlicher Gerätebau, 1 Berlin 33, Davoser Str. 2 B.
145. Ultra-Kryostat Type UK 80 DW, Hersteller: Meßgeräte-Werk Lauda, Dr. WOBSE KG, 697 Lauda/Tauber.
146. Hergestellt aus Weizenmehl durch Erhitzen mit Wasser bis zur zähen Konsistenz und Versetzen mit etwas Formalin.
147. R. BRAND, Fabrik für Laborgeräte, Thermometer und Vakuumpumpen, 698 Wertheim/Main.
148. ACRIFIX 93, ein Produkt der Firma RÖHM und HAAS GmbH., Darmstadt, gekauft bei Josef WEISS, Plastic KG, 8 München 90, Eintrachtstr. 8.
149. PALESIT-Kunststoff 020, ein Produkt der Firma LECHLER Bautenschutz KG, Stuttgart 1, Kronenstr. 50, gekauft bei Willy LANG, Steinindustribedarf, 8 München 25, Leipertstr. 19.
150. Klebstoff der Firma H. und M. FISCHER, 758 Bühl/Baden.
151. M.H. PALOMAA und A. SALONEN, Ber.dtsch.chem.Ges. 67, 424 (1934).
152. KPG-Kapillaren aus DURAN 50, $0,50 \pm 0,01$ mm innerer Durchmesser, 6-7 mm äußerer Durchmesser, 150 mm Länge, ein Produkt der Firma Jenaer Glaswerk SCHOTT & Gen., 65 Mainz.
153. Produkt der Firma J.P. PÖLLATH KG. 8729 Zeil am Main, Postfach 1105.
154. Produkt der Firma WACKER-Chemie GmbH., 8 München 22, Prinzregentenstr. 22, Postfach 1.
155. ALIPON Typ G normalviskos, Produkt der Firma T. GEYER KG. Stuttgart-W., Lindenspürstr. 15b.
156. Produkt der Firma EDWARDS Hochvakuum GmbH., 623 Frankfurt-Niederrad, Hahnstr. 34.
157. Produkt der Firma Farbenfabriken BAYER AG., 509 Leverkusen-Bayerwerk.
158. Produkt der Firma HOOKER Electrochemical Co., Niagara Falls, USA.
159. Beschafft von K. HIRAO, Rikagaku Kenkyusho (The Institute of Physical and Chemical Research) 31, Kamifujimae-cho, Komagome, Bunkyo-ku, Tokyo, Japan.
160. KPV-Verbindungen (Klare-Präzisions-Verbindungen) der Firma Normschliff-Glasgeräte Dr. FRIEDRICHS - Dr. MATSCHKE KG., 698 Wertheim/Main-Glashütte.
161. BURROUGHS WELLCOME & Co. (The WELLCOME Foundation Ltd.) London, England.
162. H. HATT, Organic Syntheses, Coll.Vol. II, 395 (1957).

163. E.K. MARSHALL Jr. und S.F. ACREE, Ber.dtsch.chem.Ges. 43, 2323 (1910).
164. F. ARNDT und H. SCHOLZ, Angew.Chem. 46, 48 (1933).
165. Tauchlampe Q 81 der Quarzlampen Gesellschaft mbH. Hanau, 6450 Hanau/Main, Postfach 642.

Lebenslauf

Am 22. November 1935 wurde ich als Sohn des Steuerinspektors Willy Hentschel und seiner Ehefrau Katharina geb. Langer in Breslau geboren. Von 1942-1944 besuchte ich die dortige Volksschule, dann, nach der Flucht 1945, die Volksschule in Oberzwieselau (Bayer. Wald) bis 1946. Im Herbst 1946 trat ich in die Oberrealschule Sulzbach-Rosenberg ein, von dort 1948 in die Oberrealschule Amberg über, wo ich im Juli 1954 die Reifeprüfung ablegte.

Im Wintersemester 1954 begann ich mit dem Studium der Chemie an der Universität München, das nach dem Sommersemester 1956 unterbrochen wurde. Im Sommersemester 1959 setzte ich es fort, legte im Mai 1960 die Diplomchemiker-Vorprüfung und im Mai 1962 das Diplomchemiker-Hauptexamen ab. Seit dieser Zeit arbeite ich unter Anleitung von Prof. R. Huisgen an meiner Diplom- und Doktorarbeit. Seit Januar 1963 war ich als wissenschaftliche Hilfskraft beschäftigt und von April 1965 bis Mai 1972 verwaltete ich die Stelle eines wissenschaftlichen Assistenten.

